

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 特許公報(B2)

平3-10714

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)2月14日

C 23 C 22/06

8928-4K

発明の数 7 (全31頁)

⑮ 発明の名称 クロム外観を与える不動態化溶液およびその製法

⑯ 特 願 昭57-63801

⑰ 公 開 昭57-181379

⑱ 出 願 昭57(1982)4月16日

⑲ 昭57(1982)11月8日

優先権主張 ⑳ 1981年4月16日㉑ 米国(US)㉒ 254699

㉓ 1981年4月16日㉔ 米国(US)㉕ 254700

㉖ 1981年4月16日㉗ 米国(US)㉘ 254728

㉙ 1981年5月20日㉚ 米国(US)㉛ 265487

㉜ 1981年6月15日㉝ 米国(US)㉞ 273526

㉟ 1981年6月15日㊱ 米国(US)㊲ 274007

㊳ 1981年6月17日㊴ 米国(US)㊵ 274601

㊶ 発 明 者 デビッド・エドワー アメリカ合衆国48203 ミシガン州ハイランド・パーク・イ
ド・クロテイ ーソン41㊷ 発 明 者 ロナルド・ジョセフ・ アメリカ合衆国48063 ミシガン州ロチェスター・ハートフ
ラツシュ オード・レーン3119㊸ 発 明 者 ベント・ダフオンテ・ アメリカ合衆国89701 ネバダ州カーソン・シティ・グラン
ジュニア ド・ストリート2612㊹ 発 明 者 ロバート・ジェイ・ハ アメリカ合衆国48104 ミシガン州アン・アーバー・リバー
パー ビュー403㊺ 出 願 人 フツカー・ケミカル アメリカ合衆国48089 ミシガン州ワーレン・フーパー・ロ
ズ・アンド・プラスチ ード21441
ックス・コーポレーシ
ョン

㊻ 代 理 人 弁理士 秋元 輝雄 外1名

審 査 官 鳴 井 義 夫

1

2

㊼ 特許請求の範囲

1 受容性金属基質上に不動態皮膜を付与するための処理用に有用な、下記(a)~(d)からなる酸性水溶液。

(a) pH1.2~2.5を与える濃度の水素イオン、

(b) 過酸化水素に対する重量等価基準で計算して1~20g/lの濃度で存在する酸化剤、

(c) 0.02~10g/lの濃度で存在する鉄イオン、
コバルトイオン、ニッケルイオン、モリブデン
イオン、マンガンイオン、アルミニウムイオ
ン、ランタンイオン、ランタニド混合物イオ

ン、セリウムイオン、およびこれらのイオンの混合物から成る群から選択された少なくとも一種のイオン、および

(d) 0.05g/lないし飽和濃度の濃度で存在する、実質的全てのイオンが3価状態で存在する
クロムイオン。

2 特許請求の範囲第1項の(c)に記載のイオンがセリウムイオンからなる特許請求の範囲第1項記載の酸性水溶液。

3 特許請求の範囲第1項の(c)に記載のイオンが0.02~1.0g/lの濃度の鉄イオンからなる特許

請求の範囲第1項記載の酸性水溶液。

4 受容性金属基質上に不動態皮膜を付与するための処理用に有用な、下記(a)~(d)および(e)からなる酸性水溶液。

- (a) pH1.2~2.5を与える濃度の水素イオン、
- (b) 過酸化水素に対する重量等価基準で計算して1~20g/lの濃度で存在する酸化剤、
- (c) 0.02~10g/lの濃度で存在する鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、モリブデンイオン、マンガンイオン、アルミニウムイオン、ランタンイオン、ランタニド混合物イオン、セリウムイオン、およびこれらのイオンの混合物から成る群から選択された少なくとも一種のイオン、および

- (d) 0.05g/lないし飽和濃度の濃度で存在する、実質的全てのイオンが3価状態で存在するクロムイオン。

- (e) 0.05~4g/lの濃度で存在する、浴溶解性で浴相溶性の下記構造式で表わされる有機カルボン酸およびその塩。



[式中、aは0~6の整数、bは1~3の整数、Rは炭素数1~6のアルキル基、アルケニル基、またはアリール基を示す]

5 特許請求の範囲第4項の(c)に記載のイオンがセリウムイオンからなる特許請求の範囲第4項記載の酸性水溶液。

6 特許請求の範囲第4項の(c)に記載のイオンが0.02~1.0g/lの濃度の鉄イオンからなる特許請求の範囲第4項記載の酸性水溶液。

7 受容性金属基質上に不動態皮膜を付与するための処理用に有用な、下記(a)~(d)および(f)から成る酸性水溶液。

- (a) pH1.2~2.5を与える濃度の水素イオン、
- (b) 過酸化水素に対する重量等価基準で計算して1~20g/lの濃度で存在する酸化剤、
- (c) 0.02~10g/lの濃度で存在する鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、モリブデンイオン、マンガンイオン、アルミニウムイオン、ランタンイオン、ランタニド混合物イオン、セリウムイオン、およびこれらのイオンの混合物から成る群から選択された少なくとも一種のイオン、および

- (d) 0.05g/lないし飽和濃度の濃度で存在す

る、実質的全てのイオンが3価状態で存在するクロムイオン。

- (f) SiO_2 として計算して0.1~5g/lの濃度で存在する浴溶解性で浴相溶性のケイ酸塩化合物。

8 更に下記(e)を加えて成る特許請求の範囲第7項記載の酸性水溶液。

- (e) 0.05~4g/lの濃度で存在する、浴溶解性で浴相溶性の下記構造式で表わされる有機カルボン酸およびその塩。



[式中、aは0~6の整数、bは1~3の整数、Rは炭素数1~6のアルキル基、アルケニル基、またはアリール基を示す]

- 9 特許請求の範囲第7項の(c)に記載のイオンがセリウムイオンからなる特許請求の範囲第7および8項記載の酸性水溶液。

- 10 特許請求の範囲第7項の(c)に記載のイオンが0.02~1.0g/lの濃度の鉄イオンからなる特許請求の範囲第7および8項記載の酸性水溶液。

11 受容性金属基質上に不動態皮膜を付与するための処理用に有用な、下記(a)~(d)および(e)から成る酸性水溶液。

- (a) pH1.2~2.5を与える濃度の水素イオン、
- (b) 過酸化水素に対する重量等価基準で計算して1~20g/lの濃度で存在する酸化剤、
- (c) 0.02~10g/lの濃度で存在する鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、モリブデンイオン、マンガンイオン、アルミニウムイオン、ランタンイオン、ランタニド混合物イオン、セリウムイオン、およびこれらのイオンの混合物から成る群から選択された少なくとも一種のイオン、および

- (d) 0.05g/lないし飽和濃度の濃度で存在する、実質的全てのイオンが3価状態で存在するクロムイオン。

- (e) 0.05~3g/lの濃度で存在する、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸およびクエン酸ならびに浴溶解性で浴相溶性のこれらの塩の混合物から成る安定剤。

12 更に下記(e)および(f)の少なくとも一つを加えて成る特許請求の範囲第11項記載の酸性水溶液。

- (e) 0.05~4g/lの濃度で存在する、浴溶解性

5

6

で浴相溶性の下記構造式で表わされる有機カルボン酸およびその塩。



[式中、aは0～6の整数、bは1～3の整数、Rは炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基、またはアリール基を示す]

(f) SiO_2 として計算して0.1～5 g/lの濃度で存在する浴溶解性で浴相溶性のケイ酸塩化合物。

13 特許請求の範囲第11項の(c)に記載のイオンがセリウムイオンからなる特許請求の範囲第11および12項記載の酸性水溶液。

14 特許請求の範囲第11項の(c)に記載のイオンが0.02～1.0 g/lの濃度の鉄イオンからなる特許請求の範囲第11および12項記載の酸性水溶液。

15 受容性金属基質上に不動態皮膜を付与するための処理用に有用な、下記(a)～(d)および(b)から成る酸性水溶液。

(a) pH1.2～2.5を与える濃度の水素イオン、
(b) 過酸化水素に対する重量等価基準で計算して1～20 g/lの濃度で存在する酸化剤、

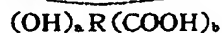
(c) 0.02～10 g/lの濃度で存在する鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、モリブデンイオン、マンガンイオン、アルミニウムイオン、ランタンイオン、ランタニド混合物イオン、セリウムイオン、およびこれらのイオンの混合物から成る群から選択された少なくとも一種のイオン、および

(d) 0.05 g/lないし飽和濃度の濃度で存在する、実質的全てのイオンが3価状態で存在するクロムイオン。

(b) 8 g/l以下の濃度で存在するハロゲン。

16 更に下記(e)、(f)、(g)から選ばれる少なくとも一つを加えて成る特許請求の範囲第15項記載の酸性水溶液。

(e) 0.05～4 g/lの濃度で存在する、浴溶解性で浴相溶性の下記構造式で表わされる有機カルボン酸およびその塩。



[式中、aは0～6の整数、bは1～3の整数、Rは炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基、またはアリール基を示す]

(f) SiO_2 として計算して0.1～5 g/lの濃度で

存在する浴溶解性で浴相溶性のケイ酸塩化合物。

(g) 0.05～3 g/lの濃度で存在する、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸およびクエン酸ならびに浴溶解性で浴相溶性のこれらの塩の混合物から成る安定剤。

17 特許請求の範囲第15項の(c)に記載のイオンがセリウムイオンからなる特許請求の範囲第15および16項記載の酸性水溶液。

18 特許請求の範囲第15項の(c)に記載のイオンが0.02～1.0 g/lの濃度の鉄イオンからなる特許請求の範囲第15および16項記載の酸性水溶液。

19 受容性金属基質上に不動態皮膜を付与するための処理用に有用な、下記(a)～(d)および(i)から成る酸性水溶液。

(a) pH1.2～2.5を与える濃度の水素イオン、

(b) 過酸化水素に対する重量等価基準で計算して1～20 g/lの濃度で存在する酸化剤、

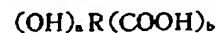
20 (c) 0.02～10 g/lの濃度で存在する鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、モリブデンイオン、マンガンイオン、アルミニウムイオン、ランタンイオン、ランタニド混合物イオン、セリウムイオン、およびこれらのイオンの混合物から成る群から選択された少なくとも一種のイオン、および

(d) 0.05 g/lないし飽和濃度の濃度で存在する、実質的全てのイオンが3価状態で存在するクロムイオン。

30 (i) 15 g/l以下の濃度で存在する硫酸イオン。

20 更に下記(e)、(f)、(g)および(b)から選ばれる少なくとも一つを加えて成る特許請求の範囲第19項記載の酸性水溶液。

(g) 0.05～4 g/lの濃度で存在する、浴溶解性で浴相溶性の下記構造式で表わされる有機カルボン酸およびその塩。



[式中、aは0～6の整数、bは1～3の整数、Rは炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基、またはアリール基を示す]

(f) SiO_2 として計算して0.1～5 g/lの濃度で存在する浴溶解性で浴相溶性のケイ酸塩化合物。

(g) 0.05～3 g/lの濃度で存在する、1-ヒド

ロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸およびクエン酸ならびに浴溶解性及び浴相溶性のこれらの塩の混合物から成る安定剤。

(h) 8 g/l以下の濃度で存在するハロゲン。

2 1 特許請求の範囲第19項の(c)に記載のイオンがセリウムイオンからなる特許請求の範囲第19項および20項記載の酸性水溶液。

2 2 特許請求の範囲第19項の(c)に記載のイオンが0.02~1.0 g/lの濃度の鉄イオンからなる特許請求の範囲第19および20項記載の酸性水溶液。

2 3 下記(a)~(d)からなる酸性水溶液と受容性金属基質とを5~66°Cにおいて十分時間接触させて該基質上にクロメート不動態皮膜を形成させる方法。

(a) pH1.2~2.5を与える濃度の水素イオン、

(b) 過酸化水素に対する重量等価基準で計算して1~20 g/lの濃度で存在する酸化剤、

(c) 0.02~10 g/lの濃度で存在する鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、モリブデンイオン、マンガンイオン、アルミニウムイオン、ランタンイオン、ランタニド混合物イオン、セリウムイオン、およびこれらのイオンの混合物から成る群から選択された少なくとも一種のイオン、および

(d) 0.05 g/lないし飽和濃度の濃度で存在する、実質的に全てのイオンが3価状態で存在するクロムイオン。

発明の詳細な説明

本発明はクロム不動態の外観を付与する金属表面の不動態化に関する。

亜鉛、亜鉛合金、カドミウム、カドミウム合金およびアルミニウムの表面を処理して、これらの耐食性を改良し且つこれらに黄色皮膜又はクロム仕上げ様の青色光沢皮膜を付与することによりこれら表面の外観をさらに高めるために、種々のクロム含有水溶液が今日までに使用され、あるいは提案されている。このような処理溶液は最初六価のクロムを含んでいたが、最近ではクロム成分は六価と三価の混合物とが存在している。三価クロムは毒性が少ないこと、また三価クロムを含む廃水の処理が簡略化され且つ能率化されたために、クロム成分がほぼ完全に三価のものである不動態溶液が商業的に使用されるようになり、且つその

使用が増加している。しかしながら、このような従来の三価クロム不動態溶液は、亜鉛および亜鉛合金、カドミウム、カドミウム合金、およびアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金の表面に良好な耐食性を付与する場合、従来の六価クロム不動態溶液より幾分効果が悪いことがわかった。従って、三価クロム不動態溶液およびその製法にはさらに改良の余地があつた。

六価クロム不動態溶液は優れた防食性と共に、ASTM仕様書において承認され且つ詳述されている淡黄虹色不動態皮膜を通常提供する。従来、三価クロムの不動態皮膜は純粋な淡青色を有し、且つ黄色六価不動態皮膜より防食性が劣っている。この問題は従来のシアン化物亜鉛およびカドミウムめつき方法を酸およびアルカリ性無シアン化物めつき浴に変えることによりさらに悪化した。なお、上記無シアン化物めつき浴は、クロム不動態処理に対して受容性のない金属めつき層を形成するものである。

金属表面を処理する代表的な従来の組成物および方法は、米国特許第2393663号；第2559878号；第3090710号；第3553034号；第3755018号；第379554号；第3880772号；第3932198号；第4126490号；第4171231号；英国特許第586517号および第1461244号；並びに独国特許第2526832号に開示されている。

最も広い意味によれば、本発明は、

A) 酸性pHを与える水素イオンと、

B) 酸化剤と、

C) 処理した基質に耐食性を付与するのに有効な量の鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物の少なくとも1つとから成る、受容性金属基質に不動態皮膜を付与する処理において有用な酸性水溶液を提供するものである。

本発明はアルカリ且つ酸性無シアン化物亜鉛およびカドミウム電着物に耐食性を付与する処理に特に適用することができるが、これらに限定するものではない。特に、満足な結果は、光沢のある、且つ半光沢の装飾亜鉛およびカドミウム電着物上において得られるが、有益な結果は、また亜鉛めつき基質、亜鉛ダイカストのような亜鉛および亜鉛合金並びにカドミウムから成る基質又は主

にカドミウムから成るカドミウム合金上においても得られる。ここに記載の種々の態様における発明は、特に亜鉛および亜鉛合金の表面の処理に向けられているが、有益な結果は、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金の表面に不動態皮膜あるいは塗膜を形成する処理においても得られることが観察された。従つて、本発明は広い意味において、開示する方法のパラメータに従つて本発明の溶液と接触する時に不動態皮膜の形成を受入れる金属、即ち受容性金属の表面処理に適用できるものである。

本発明の方法によれば、亜鉛、カドミウム、亜鉛合金、カドミウム合金、アルミニウムおよびマグネシウムの表面が、 $4^{\circ}\sim 66^{\circ}\text{C}$ (約 40° から約 150°F) までの範囲の温度で通常約10秒から約1分までの範囲の時間、酸性処理水溶液と接触され、所望の不動態皮膜を形成する。

下記に詳述される本発明の種々の特徴による処理浴組成は、所望の不動態皮膜を形成するのに十分な時間、スプレー、浸漬、充満等により処理すべき基質に塗布される。処理溶液は約 $4^{\circ}\sim 66^{\circ}\text{C}$ (約 $40^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{F}$) の温度範囲で制御され、 $21^{\circ}\sim 32^{\circ}\text{C}$ (約 $70^{\circ}\sim 90^{\circ}\text{F}$) の温度範囲が好ましい。 32°C (約 90°F) 以上の温度では、使用する過酸物の種類の酸化剤を急速に減少させ、一方、 21°C (約 70°F) 以下の温度では、浴の活性が低下し、そのため高目の温度で短時間に得られるものと同じ厚さおよび色彩強度の不動態皮膜を達成するためには、より長い接触時間が必要となる。通常、約20又は30秒から約1分の接触時間で充分であるが、一般的に約30秒の接触時間が好ましい。

本発明の参考のための第1の態様によれば、クロムイオンを含まず、且つ亜鉛、カドミウムおよびアルミニウム並びにそれらの合金の表面に耐食性を与えるのに有効な不動態溶液が提供される。

本発明の参考用のこの態様は、亜鉛、亜鉛合金、カドミウム、カドミウム合金、アルミニウムおよびマンガンに澄んだ青色光沢又は澄んだ淡黄色の不動態皮膜を選択的に付与し且つ耐食性を与えるのに効果的な処理溶液および方法を提供することである。さらに参考用のこの態様は、制御および操作が簡単で且つ能率的で経済的な方法の特徴とする。

本発明の参考用の第1の態様の利益および利点

は、組成上特徴のある酸性処理水溶液を提供することにより達成される。即ち、上記酸性水溶液はこの必須成分として、水素イオン、酸化剤、鉄およびコバルトイオンを含んでおり、上記水素イオンは約1.2~約2.5の溶液pHを与えるものが好ましく、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉱酸によつて好都合に導入され、上記酸化剤は酸化水素自体が好ましく且つ約1~約20 g/lの量で存在するのが好ましく、上記鉄およびコバルトイオンは処理基質に耐食性を付与するのに有効な量で存在し、約0.02~約1 g/lの量で存在するのが好ましく、これにより青色光沢の、又は澄んだ不動態皮膜が形成される。

上記処理溶液は、金属表面を活性化し且つその金属表面に不動態皮膜を形成するのに有効な量の酸化剤と、浴を活性化し且つ不動態皮膜に必須の初期硬度を付与するのに有効な量で存在する鉄およびコバルトイオンとを含んでいる。さらに処理溶液は、浴をさらに活性化し且つ澄んだ淡黄不動態皮膜の形成を促進させるのに有効な量で存在するセリウムイオンを任意に含むことができる。さらに処理溶液は、不動態皮膜の硬度を増加させるフッ化物、塩化物および臭化物のイオンのようなハロゲン化物イオン並びに処理される基質との効果的な接触を達成させる好ましくは少量の1つ又はそれ以上の相容性湿潤剤を任意に含むことができる。

鉄およびコバルトイオンは、硫酸塩、硝酸塩、又はハロゲン化物の塩のような浴に可溶で且つ相溶性のある塩として浴に好都合に導入される。処理浴を適切に活性化するための鉄およびコバルトの結合イオンの濃度は、約0.02~約1 g/lの範囲内に、好ましくは約0.1~約0.2 g/lの範囲内に制御される。鉄およびコバルトイオンは、それぞれ約0.01~約0.5 g/lの量で存在し、それぞれ約0.05~約0.1 g/lの量が好ましい。

淡黄色の外観を有する不動態皮膜が望まれる時、処理浴は、この浴をさらに活性化し且つ澄んだ黄色、好ましくは淡黄虹色を、処理すべき基質上の不動態皮膜に付与すぬのに有効な量のセリウムイオンをさらに含むことができる。上記セリウムイオンは、硫酸セリウム ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)；塩化セリウム ($\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) のようなハロゲン化物；又は硝酸セリウム (Ce

(NO_3) $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) のような硝酸塩の浴に可浴で且つ相容性のあるセリウム塩の形で導入される。通常、少なくとも幾つかのセリウムイオンは四価の状態に浴に導入され、不動態皮膜に四価のセリウムイオンの独特の黄色を付与する。過酸化水素のような或る種の酸化剤は、大部分の作業浴において一般的な酸性条件の下で還元剤として作用し且つ四価のセリウムイオンの幾らかを三価の状態に還元する。しかしながら、過酸化水素のような酸化剤は、基質の界面における一般的な高いpHのために、基質が処理される時に還元剤から酸化剤に戻り、少なくとも幾らかの三価セリウムイオンを四価の状態に酸化する。上記四価のセリウムイオンは皮膜中に付着され且つ独特の黄色を皮膜に付与する。従つて、過酸化水素のような酸化剤を使用する時、所望ならば、すべてセリウムイオンを最初から三価の状態に操作浴に導入することができる。上記三価のセリウムイオンの一部は基質の界面において四価に酸化されている。不動態皮膜は通常三価と四価のセリウム化合物の混合物を含んでおり、皮膜の黄色の強さは存在する四価セリウム化合物の濃度によつて支配される。セリウムイオンは、不動態皮膜に淡黄色を付与することに加えて、処理基質の耐食性をも改良する。硫酸セリウム化合物は難溶性であるために、溶解した硫酸セリウムを内部に含む希釈硫酸溶液のような酸性溶液の形で浴に加えられるのが好ましい。

操作浴中のセリウムイオンの濃度は約0.5～約10 g/lの範囲内にあり、約1.0～約4.0 g/lの濃度が好ましい。セリウムイオンの濃度は所望の黄色皮膜の色彩強度によつて幾分左右され、セリウムイオンの高い濃度では不動態皮膜の黄色がそれに依つて強くなる。

コストの点を考慮し、セリウムイオンは、主成分としてセリウム化合物を含むランタニド元素系の金属の稀土類塩の市販混合物として導入されるのが好ましい。1つのそのような市販の原料は、主に $\text{CeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含有の固体を約46%含む塩化セリウム溶液である。この塩化セリウム溶液は、最低99パーセントの全稀土類酸化物 (REO) を含む製品コード5310の下でニューヨーク、ホワイト・プレインズ (White Plains) のモリコープ・インク (Molycorp, Inc.) によつて販売さ

れているREO濃縮物から得られる。上記全稀土類酸化物には、 CeO_2 が96%、 La_2O_3 が2.7%、 Nd_2O_3 が1%および Pr_6O_{11} が0.3%含まれている。硫酸セリウム溶液は、主に $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 含有の固体を約42%含んでおり、且つ同様の少量の他の稀土類金属化合物を含む製品コード5310から同様に調製され、この製品は同じ会社から市販されている。

本発明の参考用の第1の態様による操作浴は、セリウムイオンおよび酸化剤を除く活性成分を含む濃縮物を用いることにより好都合に調製される。上記濃縮物は、必要に応じて使用されるセリウムイオンおよび酸化剤を別個に加えた水によつて希釈され、望ましい濃度範囲内に各成分を含む浴を生成する。同様に、浴を連続的に、又は断続的に補給することは、セリウムイオンおよび酸化剤を除く活性成分の濃縮物を用いることにより行なわれ、上記セリウムイオンおよび酸化剤は操作浴に個々に別々に加えられる。通常、浴組成濃縮物は約0.5～約50 g/lの鉄およびコバルトイオン、約20 g/lまでのハロゲン化物イオンおよび必要ならば約5 g/lまでの量の好適な表面活性剤を含む。このような組成濃縮物は、必要に応じてセリウムイオンおよび酸化剤が加えられている約96容量パーセントの水で希釈され、所定範囲内に活性成分を含む操作浴を生成する。過酸化水素のような酸化剤は、例えば、好ましくは約35～40容量パーセントの過酸化水素を含む市販の形で浴に別個に導入される。

上述したように、硫酸セリウムは溶解度が低いので、酸性水溶液の形で操作浴に導入するのが望ましい。通常、過酸化物成分以外の他の活性成分と共に濃縮物を生成するのに必要な高い濃度で硫酸セリウムを使用することは、セリウム化合物の沈殿を引起す。セリウムをハロゲン化物又は硝酸塩として導入する時でも、他の成分によつて導入された濃縮物中における硫酸塩イオンの存在により沈殿が生じる。

従つて、セリウム濃縮物は別個の添加成分として生成されるのが好ましく、また約200～約320 g/l、好ましくは約60～100 g/lのセリウムイオン濃度を有する塩化第一セリウム又は硫酸第二セリウムの酸性水溶液が好ましい。このようなセリウム濃縮物はモリコープ・インクから入手で

13

きる上記の市販原料から好都合に調製できる。

処理浴は約1.2～約2.5のpHを与える量で水素イオンを含むのが好ましく、またpHの範囲は約1.5～約2.0が好ましい。所望の範囲内に操作浴を酸性化することは、硫酸、硝酸、塩酸、ギ酸、酢酸又はプロピオン酸のような種々の鉱酸および有機酸によつて達成される。なお、上記酸のうち、硫酸と硝酸が好ましい。浴中における硫酸塩イオンの存在は、基質に所望の不動態を形成する場合に有益であることがわかった。上記硫酸イオンは硫酸の添加又は他の浴成分の硫酸塩によつて導入される。硫酸塩イオン濃度は約15g/lまでの量的範囲内にあり、約0.5～約5g/lの濃度範囲が好ましい。

処理浴はさらに単一又は複数の酸化剤をさらに含み、これら酸化剤は浴に相容性のものであり、過酸化水素およびアルカリ金属の過酸化物のような金属過酸化物を含めた過酸化物が好ましい。約25～約60容量%の過酸化物を含む市販の過酸化水素それ自体が好ましい原料である。使用可能な他の過酸化物としては過酸化亜鉛がある。さらに、アンモニウムおよびアルカリ金属の過硫酸塩もまた、酸化剤として有効であることがわかった。

酸化剤又は酸化剤の混合物の濃度は、処理基質の表面に所望の外観を付与するために制御される。通常、酸化剤の濃度は、過酸化水素に対する重量等価有効基準に基づいて計算して約1～約20g/lの範囲内であり、好ましくは約3～約7g/lである。

任意であるが好ましい成分として、浴は塩素イオン、臭素イオンおよびフッ素イオンを含めたハロゲン化物イオンを含有することができ、これらイオンは処理基質上の不動態皮膜の硬度を高めることがわかった。ハロゲン化物イオン又はこれらの混合物は、これらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩並びに上記において挙げた金属イオンの塩を使用することにより導入される。浴におけるハロゲン化物成分全体の濃度は、通常約8g/l以下であり、約0.1～約2.5g/lの濃度が一般的である。

本発明の第2、第4および第5の態様において、浴中のハロゲン化物成分全体の濃度は通常約2g/l以下であり、約0.1～約0.5g/lの濃度が一般的である。

14

上記事項に加えて、わずかな有効量の種々の浴相容性湿潤剤を使用することは、また付着不動態皮膜の性質に有益な結果を与える。湿潤剤は、使用時に約1g/l以下の濃度で存在し、約50～約100mg/lの濃度が好ましい。

処理浴中で使用するのにふさわしい湿潤剤としては、例えばフルオラド (Fluorad) FC98のようなフルオラド商標名の下で3M社から入手できる脂肪族フルオロカーボンスルホネートがあり、上記フルオラドFC98は不発泡性湿潤剤である。作業浴中において約100mg/lの湿潤剤を使用することは、不動態皮膜の色および硬度を改良させる。望ましい湿潤剤の第2のランクはコハク酸塩のスルホ誘導体である。このランクの1つの例としてはアエロゾール (Aerosol) MA-80があり、これはスルホコハク酸のジヘチシルエステルであり、アメリカン・シアナミッド・カンパニー (American Cyanamid Company) から市販されている。望ましい湿潤剤の第3のランクは、ナフタレンのスルホン酸塩であり、これらは例えばベトロケミカル・カンパニーから入手できるベトロ (Petro) BAのような直鎖アルキルナフタレンスルホネートである。

本発明の第2の態様によれば、亜鉛、亜鉛合金、カドミウムおよびカドミウム合金、並びにアルミニウムおよびマグネシウムの表面に改食耐食性を付与し且つ望ましい表面仕上げを付与するのに有効な処理溶液および方法が提供される。上記表面仕上げは透明光沢から淡青色光沢の外観に及ぶ。また上記方法は制御および操作が簡単であり、且つ効率的で経済的な操作を有する。本発明のこの態様および第3から第7項の態様はすべて三価のクロムイオンを利用する。

本発明の第2態様の利益および利点は、この特徴的な組成に従つて、酸性処理水溶液を提供することにより達成される。即ち、上記水溶液はその必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約0.05g/lから飽和までの濃度で存在するクロムイオンと、好ましくは約1.5～約2.2のpH溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉱酸によつて有利に導入される水素イオンと、好ましくは過酸化水素それ自体であり、好ましくは約1～約20g/lの量で存在する酸化剤と、処理基質に大きな耐食性を付与し且つ浴を活

15

性化して処理基質にクロム不動態皮膜を形成するのに有効な量で存在するコバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド元素混合物およびこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンとさらに組み合わされ、例えば第二鉄の状態、好ましくは約0.05～約0.5 g/lの量で存在する鉄イオンとを含んでいる。本発明の参考用の第1態様について述べたように、溶液は皮膜に初期硬度を付与するハロゲン化物イオン、並びに湿潤剤をさらに任意に含むことができる。

本発明のこの第2態様の場合、第1態様と同様に裝飾亜鉛電気メッキに適用できるが、耐食性の付与に加えてそのような基質の外観をさらに高めることは、透明光沢からクロム付着のような淡青色光沢の外観までに及ぶ不動態皮膜によつて達成される。

処理溶液は、水和三価クロムを活性化し金属表面にクロム皮膜を形成するのに有効な量の酸化剤と、約0.05～約0.5 g/lの範囲の濃度で第二鉄の状態で作浴中に存在する鉄イオンと、ゼラチン状クロム酸塩皮膜に積分初期硬度を付与するのに有効な量で存在するコバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタンおよびこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属とを含んでいる。

三価のクロムイオンは、硫酸クロム ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)、ミヨウバンクロム ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$)、塩化クロム (CrCl_3)、臭化クロム (CrBr_3)、フッ化クロム (CrF_3)、又は硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) のような浴に可溶で且つ相容性のある塩の形で導入される。三価のクロムイオンは、この技術分野において周知のタイプのものであり且つすべての六価クロムを三価の状態にほぼ完全に化学量論的に還元する適切な還元剤を使用して、六価クロムイオンを含む溶液を還元することによつても導入される。

処理溶液中の三価クロムイオンの濃度は、約0.05 g/lの低い値から飽和までに及ぶが、約0.2～2 g/lの量が好ましい。通常、操作浴は約0.5～約1 g/lの三価クロムイオンを含む。

さらに処理溶液は好ましくは約0.05～約0.5 g/lの量の鉄イオンを含有するが、約0.1～約0.2 g/lの範囲内の濃度がより好ましい。操作

16

浴中の鉄イオンは、第一鉄の形で加えられるけれども、浴酸化剤の存在のために主に第二鉄の状態にある。クロムイオンの場合のように、鉄イオンは硫酸第一アンモニウム、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄、又はハロゲン化鉄塩のような浴に可溶で且つ相容性のある鉄塩の形で浴に加えられる。上記の鉄イオンのうち、硫酸第二鉄が好ましい。なぜならばそれは経済的であり且つその使用により望ましい硫酸塩イオンが溶液中に導入されるからである。

鉄イオンの他に、浴はさらにコバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンを含む。これら金属イオン又は金属イオンの混合物は、鉄イオンの場合のように、硫酸塩、硝酸塩又はハロゲン化物のような浴に可溶で且つ相容性のある金属塩として有利に導入される。経済的な理由のために、ランタンイオンは純粋なランタン化合物としてではなく、主成分としてランタン化合物を含むランタニド系の金属の希土類塩の混合物（以下「ランタニド混合物」と述べる）として導入されるのが好ましい。本発明の実施の際、使用するのに望ましい市販のランタニド混合物は、ニューヨーク州、ホワイ・ブインズのモリコーブ・インクから入手できるランタナムーレア・アース・クロリド (Lanthanum-Rare Earth Chloride)、製品コード5240である。この生成物は一般式 $\text{La-RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を有しており、約55～60重量%の固体を含む溶液として入手できる。上記溶液は、約60%の酸化ランタン (La_2O_3)、21.5%の酸化ネオジム (Nd_2O_3)、10%の酸化セリウム (CeO_2)、7.5%酸化プラセオジム (Pr_6O_{11}) および1%の残渣REOから成る少なくとも46重量%の全REOを含む希土類酸化物 (REO) から調製される。

溶液中におけるこのような他の希土類金属の存在は悪影響を及ぼすものではない。これら希土類金属は低濃度で存在し且つ不動態皮膜を形成する際に処理溶液の活性化に寄与する。

処理浴を適適切に活性化させる追加の金属イオンの濃度は、約0.02～約1 g/lの濃度を与えるように制御され、約0.1～約0.2 g/lの濃度が好ましい。

本発明のこの第2態様による操作浴は、酸化剤を除く活性成分を含む濃縮物を使用することによつて有利に調製される。上記濃縮物は、望ましい濃度範囲内に成分を含む浴を生成するように水で希釈できるものである。同様に、連続的に又は継続的に浴を補充することは、操作浴に別個に加えられる酸化剤を除く活性成分の濃縮物を使用して行なわれる。通常、浴組成濃縮物は、約10〜約30 g/lのクロムイオンと、約0.5〜約10 g/lの鉄イオンと、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド混合物又はこれらの混合物から成る群の約5〜約50 g/lの少なくとも1つの追加の金属イオンと、約20 g/lまでのハロゲン化物イオンと、もし使用するならば約5 g/lまでの量の望ましい表面活性剤とを含む。このような組成濃縮物は約98.5重量%の水で希釈され、所定範囲内の活性成分を含む操作浴を生成することができる。過酸化水素のような酸化剤は、例えば約35〜40容量パーセントの過酸化水素を含む市販の状態では別個に導入されるのが好ましい。

本発明の第3の態様によれば、従来の六価クロム不動態溶液を用いてこれまでに得られた耐食性に近い、又は匹敵する改良耐食性を付与する澄んだ淡黄色不動態皮膜を、亜鉛、亜鉛合金、カドミウム合金、アルミニウムおよびマグネシウムの表面に形成するのに有効な処理溶液および方法が提供される。さらに本発明は、制御および操作が簡単で且つ能率的で経済的な方法の特徴とする。

本発明の第3態様の利益および利点は、この特徴的な組成に従つて、酸性処理水溶液を提供することにより達成される。即ち、上記水溶液はその必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約0.05 g/lから飽和までの濃度で存在するクロムイオンと、好ましくは約1.2〜約2.5のpH溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉍酸によつて好都合に導入される水素イオンと、好ましくは過酸化水素それ自体であり、好ましくは約1〜約20 g/lの量で存在する酸化剤と、浴を活性化して、処理基質に澄んだ淡黄色クロム不動態皮膜を形成するのに有効な量で存在するセリウムイオンとを含んでいる。

処理溶液中には、セリウムイオンの他に、浴をさらに活性化させ不動態皮膜を形成するための

鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド元素混合物並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた追加の金属イオンが任意にさらに含まれるのが好ましい。本発明の上記態様について述べたように、溶液は少量の湿潤剤の他に、皮膜に硬度を付与するハロゲン化物イオンを任意にさらに含むことができる。本発明のこの第3の態様における処理溶液の場合、セリウムイオンは本発明の参考用の第1の態様について述べた方法と同様にして導入される。

セリウムイオンに加えて、浴は鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド混合物並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンをさらに任意に含むのが好ましい。このような金属イオンは、第2態様についてすでに述べた方法と同様にして本発明のこの第3態様における処理溶液中に導入される。

本発明のこの第3の態様による操作浴は、セリウムイオンおよび酸化剤を除く活性成分を含む濃縮物を用いることにより好都合に調製され、上記濃縮物はセリウムイオンおよび酸化剤を別々に加えた水により希釈され、望ましい濃度範囲に成分を含む浴を生成する。同様に、浴を連続的に、又は断続的に補充することは、セリウムイオンおよび酸化剤を除く活性成分の濃縮物を使用して達成され、上記セリウムイオンと酸化剤はそれぞれ別々に操作浴に加えられる。通常、浴組成濃縮物は、約10〜約80 g/lのクロムイオンと、約0.5〜約50 g/lの鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド元素混合物又はこれらの混合物から成る群の追加の金属イオンと、約20 g/lまでのハロゲン化物イオンと、もし使用するならば約5 g/lまでの量の望ましい表面活性剤とを含むことができる。このような組成濃縮物は、セリウムイオンおよび酸化剤を加えた約96容量%の水で希釈され、上記した範囲内に活性成分を含む操作浴を生成する。過酸化水素のような酸化剤は、例えば好ましくは約35〜40容量%の過酸化水素を含む市販の状態では別個に導入される。

上記において説明したように、硫酸セリウムは溶解度が低いので、酸性水溶液の状態では操作浴に導入するのが望ましい。通常、過酸物成分以外の

残りの活性成分と共に濃縮物を生成するのに必要な高濃度の硫酸セリウムを使用すると、セリウム化合物が沈殿する。セリウムがハロゲン化物又は硝酸塩として導入される時でさえ、他の成分によつて導入される濃縮物中における硫酸イオンの存在により、沈殿が生じる。従つて、セリウム濃縮物は別個の添加成分生成されるのが好ましく、且つ約200～約320 g/lおよび約60～100 g/lのセリウムイオン濃度をそれぞれ有する塩化第一セリウム又は硫酸第一セリウムの酸性水溶液から成る。このようなセリウム濃縮物は、モリコブ・インクから入手できる上記市販原料より供給される。

本発明の第4態様によれば、亜鉛、亜鉛合金、カドミウムおよびカドミウム合金並びにアルミニウムおよびマグネシウムの表面に改良耐食性を付与し、且つ透明光沢から淡青光沢、黄色様虹色の外観に及び、また改良透明性および初期硬度を有する不動態皮膜を生成する望ましい表面の仕上げを付与するのに有効な処理溶液および方法が提供され、この方法は制御および操作が簡単で且つ能率のおよび経済的である。

本発明の第4態様の利益および利点は、この特徴的な組成に従つて、酸性処理水溶液を提供することにより達成される。即ち、上記水溶液はその必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約0.05 g/lから飽和までの濃度で存在するクロムイオンと、(ただしこのクロムイオンは第2および第3態様について述べたように導入される)、好ましくは約1.2～約2.5のpH溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉍酸によつて好都合に導入される水素イオンと、好ましくは過酸化水素それ自体であり、好ましくは約1～約20 g/lの量で存在する酸化剤と、不動態皮膜に初期硬度および透明性を付与するのに有効な量の、浴に可溶で且つ相容性の有機カルボン酸と、(ただしこの有機酸は次の構造式を有しており、



式中、aは0～6の整数、bは1～3の整数であり、RはC₁～C₆の炭素原子を含むアルキル基、アルケニル基、又はアリール基を表わすものであり、浴に可溶で且つ相容性のある上記酸の塩と、浴を活性化し、且つゼラチン状クロム酸塩皮膜に

初期硬度を好適に付与して処理された基質に望ましい外観のクロム不動態皮膜を形成するのに有効な量の鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、セリウムおよびランタニド元素混合物並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンとを含んでいる。本発明の上記態様について述べたように、溶液は皮膜に硬度を追加的に付与するハロゲン化物イオン並びに湿潤剤をさらに任意に含むことができる。本発明のこの第4態様の場合、第1態様と同様に装飾亜鉛電気メッキに適用できるが、耐食性の付与に加えてそのような基質の外観をさらに高めることは、透明光沢からクロム付着のような淡青色光沢の外観まで、あるいは従来の六価クロム溶液の使用により得られるような澄んだ淡黄色の外観までに及ぶ不動態皮膜によつて達成される。

また、浴は鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンをさらに含む。上記金属イオン又は金属イオンの混合物は、第2および第3態様について述べられたように、硫酸塩、硝酸塩又はハロゲン化物のような、浴に可溶で且つ相溶性のある金属塩として浴に好都合に導入され、またこれらの態様について上述したような原料は、本発明のこの態様においても好適に使用される。

透明光沢から青色光沢の外観を得るために処理浴を適切に活性化させるセリウムイオン以外の追加の金属イオンの濃度は、約0.02～約1 g/lまでの範囲の濃度、好ましくは約0.1～約0.2 g/lの濃度を与えるように制御される。このような金属イオンは1 g/l以上で、例えば10 g/lまでの濃度で使用できるけれども、このように高い濃度を使用すると、セリウムイオンの不在の下でさえ、望ましい透明の、又は淡青色の皮膜ではなくて黄色のくすんだ皮膜が生成される傾向がある。この理由のため、このように高い濃度は外観上の点から望ましくない。

本発明の改良浴の他の必須の成分は、ゼラチン状クロム酸塩付着皮膜に大きな清澄性および初期硬度を付与するのに有効な量の上記構造式の有機カルボン酸又はその塩である。皮膜清澄性の予期

せぬ改良は、セリウムイオン含有溶液から生成された淡黄色様虹色皮膜から特に明らかである。清澄性／硬度用薬剤の特別な濃度又は濃度範囲は、使用する特別な酸および／又は金属塩の分子量に比例して変化し、上記添加薬剤の分子量が増加するにつれて、同等の効果をj得るために、より高い濃度が要求される。最適の清澄状態および硬度を得る特別な濃度は、また浴中に存在する他の金属イオンの濃度によつても幾らか影響され、金属イオンの濃度が増加するにつれて、より高い濃度が採用される。一般的に、有機カルボン酸添加剤又はこの金属塩は、約0.05〜約4.0 g/lまで、好ましくは約0.1〜約1.0 g/lの量で使用される。

上記添加剤は、有機酸それ自体として、又はアルカリ金属塩、アンモニウム塩あるいは浴中の幾つかの追加の金属イオンの塩のような浴に可溶で且つ相容性のある金属塩として導入される。経済的な理由で、通常有機酸は酸として、又はそのナトリウムあるいはカリウム塩として導入される。

上記構造式の範囲内において、特に望ましいということがわかつた有機カルボン酸は、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルコン酸、酒石酸およびクエン酸であり、これらのうちコハク酸およびコハク酸塩が特に有効であることがわかつた。

本発明のこの第4態様による操作浴は、酸化剤およびもし使用するならばセリウムイオンを除く活性成分を含む濃縮物を使用することによつて好都合に調製され、上記濃縮物は水で希釈され、望ましい濃度範囲内に成分を含む浴を生成する。同様に、連続的に、又は断続的に浴を補給することは、酸化剤およびもし使用するならばセリウムイオンを除く活性成分の濃縮物を使用することにより達成され、上記酸化剤およびセリウムイオンは操作浴に別個に加えられる。通常、浴構成濃縮物は約10〜約80 g/lのクロムイオン、約1.0〜約80 g/lの有機カルボン酸および／又は塩、約5 g〜約50 g/lの鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド元素混合物又はこれらの混合物から成る群の少なくとも1つの追加の金属イオン、およびもし使用するならば約5 g/lまでのイオンを含む。このような構成浴は約98容量%の水で希釈され、詳述した範囲内に活性成分を含む操作浴を生成する。例え

ば、過酸化水素のような酸化剤は、好ましくは約35〜40容量%の過酸化水素を含む市販の状態で浴に別個に導入される。セリウムイオンは、使用される時、約200〜約320 g/lおよび約60〜約100 g/lのセリウムイオン濃度をそれぞれ有する塩化第一セリウム又は硫酸第二セリウムの酸性水溶液の形で導入されるのが好ましい。このようなセリウム濃縮物は、モリコーブ・インクから入手できる上記の市販原料より好都合に供給される。

本発明の第5の態様によれば、従来の浴に付属する酸化剤減少の大きな問題を軽減する処理溶液が提供される。例えば、三価クロムの不動態組成物および商業的に適格な不動態皮膜を生成する方法が改良されてきたが、このような操作浴に属する継続的な問題あり、この問題は過酸化物型酸化剤、特に過酸化水素が比較的早く減少してしまうことである。なお、上記酸化剤は適格な不動態皮膜を得るのに必要な浴の成分として存在するものである。このような従来の操作浴はまたpHが比較的速やかに上昇するので、pH値を最適操作範囲内に保持させるためには酸の注意深い制御および添加が必要となる。過酸化物型酸化剤、特に過酸化水素の漸進的な減少は、溶液中に存在する活性化金属イオンおよび例えば処理中の基質からの金属の溶解により導入される亜鉛又はカドミウムのような汚染金属イオンに一部原因がある。なお、上記汚染金属イオンは過酸化物酸化剤の分解に触媒して作用する傾向がある。過酸化物型酸化剤の漸進的な減少は、処理中のみならず夜間および週末に浴を操業停止し放置している間にも起る。通常、過酸化水素の35%溶液の3容量%を含む新しい操作浴は、一晚放置する時、過酸化水素酸化剤を1時間当り約0.1容量%減少するのに対し、約2〜約10 g/lの汚染亜鉛イオンを含む使用済み溶液は、経験的に1時間当り約0.4容量%もの割合で過酸化水素が減少する。上記のことから明らかなように、操作浴の組成を注意深くモニターし且つ過酸化物酸化剤をしばしば補給することが、最適浴効率を保持するために必要であり、このことは費用がかかるばかりでなく時間の浪費でもある。

従つて、本発明のこの第5態様は、亜鉛、亜鉛合金、カドミウムおよびカドミウム合金並びにアルミニウムおよびマグネシウムの表面に改良耐食

性を付与し、且つ透明光沢から淡青色光沢および黄色様虹色の外観までに及ぶ望ましい表面仕上げを付与するのに効果的であり、改良耐食性、硬度、耐久性、清澄性および初期硬度を有する不動態皮膜を形成し、過酸化水素酸の急速な減少およびpHの急激な上昇を抑え安定化された処理溶液およびその製造方法を提供するものであり、この方法は制御および操作が簡単であり、且つ能率的および経済的な操作を有する。

本発明の第5態様の利益および利点は、この組成特性に従って、酸性処理水溶液を提供することにより獲得される。即ち、上記水溶液はその必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約0.05 g/lから飽和までの濃度で存在するクロムイオンと（ただしこのクロムイオンは第2態様から第4態様について述べたように導入される）、好ましくは約1.2～約2.5のpH溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉱酸によって好都合に導入される水素イオンと、好ましくは過酸化水素それ自体であり、好ましくは約1～約20 g/lの量で存在する酸化剤と、過酸化水素酸の減少を抑え且つ操作浴のpHを安定させるのに有効な量で存在する、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1ジホスホン酸、クエン酸および浴に可溶で且つ相容性のあるこれらの塩の混合物から成る安定剤と、浴を活性化し且つ処理基質に望ましい外観のクロム不動態皮膜を形成するのに有効な量で存在する、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属とを含んでいる。本発明の上記態様について述べたように、溶液は皮膜にさらに硬度を付与するハロゲン化物イオンおよび湿潤剤をそれぞれ任意に含むことができる。また溶液は、不動態皮膜に大きな耐食性および硬度を付与するのに有効な量で、例えば下記の第6態様について述べるように、SiO₂として計算して約0.01～5 g/lの量で存在する。浴に可溶で且つ相容性のあるケイ酸塩化合物を含むこともできる。さらに溶液は、上記第4態様について述べたように、不動態皮膜に初期硬度および清澄性をさらに付与するのに有効な量で存在する、浴に可溶で且つ相容性のある有機カルボン酸を含むことができる。

本発明のこの第5態様の場合、第1態様と同様に裝飾亜鉛電気メッキに適用できるが、耐食性の付与に加えてそのような基質の外観をさらに高めることは、透明光沢からクロム付着のような淡青色光沢の外観まで、あるいは従来の六価クロム溶液の使用により得られるような澄んだ淡黄色の外観までに及ぶ不動態皮膜によつて達成される。

本発明の第5態様による処理浴のさらに必須の成分は、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1ジホスホン酸、クエン酸および浴に可溶で且つ相容性のあるこれらの塩の混合物から成る安定剤である。ジホスホン酸とクエン酸との成分の組み合わせは、過酸化水素酸の分解および減少速度を低下させるのみならず、従来の三価クロム不動態処理溶液中に今まで経験的にみられたpHの急上昇現象を抑え、操作浴のpHを安定化させる相乗効果を与える。通常、これら2つの安定化成分は酸又はこのアルカリ金属又はアンモニウム塩の形で加えられる。使用にふさわしい市販の原料は、モンサント・ケミカル・カンパニー (Monsanto Chemical Company) によつて商標名デクエスト (Dequest) 2010の下で販売されており、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸塩から成っている。

ジホスホン酸又はジホスホン酸塩成分は、約0.05～約3 g/lまで、好ましくは約0.1～約0.5 g/lの量で操作浴に存在する。クエン酸又はクエン酸塩成分は、約0.1～約10 g/l、好ましくは約0.5～約1.5 g/lの量で操作浴に存在する。

処理浴の任意であるが好ましい成分は、処理基質上に形成された不動態皮膜に改良耐食性および硬度を付与するのに有効な量で存在するケイ酸塩化合物である。使用すべきケイ酸塩およびこれらの使用すべき量は、本発明の第6態様についての下記の詳細な記載において述べられている。

また、上記浴は鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンをさらに含む。上記金属イオン又は金属イオンの混合物は、第2態様から第4態様について述べられたように、硫酸塩、硝酸塩又はハロゲン化物の塩のような、浴に可溶で且つ相容性のある金属塩として浴に好都合に導入され

る。

セリウムイオンを除く上記金属イオン又はこれら金属イオンの組み合わせは、透明から淡青色までの不動態皮膜を形成するために用いられる。淡黄色様虹色不動態皮膜を所望の時、六価クロム不動態溶液を使用して従来得られた淡黄色不動態皮膜に外観が似ており、且つ優れた耐食性を有する不動態皮膜を形成する1つ又はそれ以上の他の金属イオンと共に、セリウムイオンを使用することが好ましい。なお、上記六価クロム不動態溶液は、これら溶液の特徴的な色彩のためにASTM仕様書により承認され且つ具体的に述べられているものである。セリウムイオンは上記の第3および第4態様について上述した方法で導入される。

処理浴を適切に活性化して透明から青色光沢の外観を生成するセリウムイオン以外の追加の金属イオンの濃度は、本発明の第4態様について述べた方法で制御されるべきである。

操作浴が本発明の第4態様において述べたような有機カルボン酸又はその塩を含む時、そこに述べられた方法に従うべきである。しかしながら、本発明の第6態様において下記されているような操作浴中におけるケイ酸塩の存在は、不動態皮膜の改良清澄性にも寄与していることがわかった。従って、ケイ酸塩化合物を浴中で使用する時、有機カルボン酸添加剤の使用は通常不必要である。

本発明のこの第5態様による操作浴は、酸化剤および必要に応じて使用されるセリウムイオンを除く活性成分を含む濃縮物を使用することにより好都合に調製され、上記濃縮物は水で希釈され、所望の濃度範囲内に成分を含む浴を生成する。同様に、連続的又は断続的に浴を補給することは、酸化剤および必要に応じて使用されるセリウムイオンを除く活性成分の濃縮物を使用することにより達成され、上記酸化剤およびセリウムイオンは操作浴に別々に加えられる。通常、浴構成濃縮物は、約10～約80g/lのクロムイオンと、約5～約50g/lの鉄、ニッケル、モリブデン、マンガ、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物又はこれらの混合物から成る群の少なくとも1つの追加の金属イオンと、約50g/lまでのハロゲン化物イオンと、使用するならばSiO₂として計算して約5～約30g/lのケイ酸塩化合物と、使用するならば約5g/lまでの量の好適な

表面活性剤とを含むことができる。このような構成濃縮物は、約98容量%の水で希釈され、詳述した範囲内に活性成分を含む操作浴を生成する。例えば、過酸化水素のような酸化剤は、約38～40容量%の過酸化水素を含有する市販の状態で別個に浴に加えられるのが好ましい。セリウムイオンは、使用される時、約200～約320g/lおよび約60～100g/lのセリウムイオン濃度をそれぞれ有する塩化第一セリウム又は硫酸第二セリウムの酸性水溶液の状態で導入されるのが好ましい。このようなセリウム濃縮物はモリコーブ・インクから入手できる上記市販の原料により好都合に供給される。

無機ケイ酸塩化合物と共に金属イオンおよび酸成分を含む前記三価クロム濃縮物は、高い濃度および酸性条件が存在するために、長い貯蔵期間中に沈殿を生ずる傾向がある。従って、このような上記濃縮物は、通常生成後まもなく水で希釈され、所定の濃度で活性成分を含む操作浴を生成する。十分に改良された安定性および長い保存寿命を有する濃縮物は、三価クロムイオン、任意のハロゲン化物および湿潤剤と共に第6態様において下記される有機ケイ酸塩を使用することにより得られる。このような安定な濃縮物は、通常約10～約80g/lの三価クロムイオンと、SiO₂として計算して約5～約50g/lの有機ケイ酸第四アンモニウムと、約50g/lまでのハロゲン化物イオンと、約5g/lまでの量の表面活性剤とを含んでいる。このような安定な濃縮物は、酸成分、約5～約50g/lの量の追加の金属イオン、80g/lまでの有機カルボン酸および/または必要に応じて用いられる塩添加剤を含む第2濃縮物と共に使用することができる。このような第2濃縮物は、第1三価クロム濃縮物中に使用されていないならば、一部の、又はすべてのハロゲン化物および湿潤剤をさらに任意に含むことができる。

このような三価クロム/ケイ酸塩濃縮物を調製する場合、有機ケイ酸塩は最初水で所望の濃度範囲までに希釈され、その後、必要に応じて使用される任意のハロゲン化物および湿潤剤と共に、三価クロム成分が加えられる。特に望ましい市販の有機ケイ酸塩は、エメリー・インダストリー (Emery Industries) から入手できるクラム (Quram) 220であり、ケイ酸第4アミンから成

っている。

ジホスホン酸並びにクエン酸および／又はジホスホン酸塩並びにクエン酸塩の安定剤は、操作浴において所望の濃度に達する量で、過酸化濃縮物を含む上記濃縮物中に導入される。あるいは、安定剤は約160～約500 g/lのクエン酸又はクエン酸塩化合物と混合されている約30～約170 g/lのジホスホン酸又はジホスホン酸塩を含む別個の水溶液として調製され、且つ操作浴に別個に加えられ、上記制限に従って所望の作業濃度を得る。通常、安定剤の濃度は4～5 g/lである。好ましい実例によれば、安定剤は、約3～17 g/lのジホスホン酸又はジホスホン酸塩化合物および約16～約50 g/lのクエン酸又はクエン酸塩化合物を、クロム含有濃縮物に、黄色不動態を得る方法の場合、セリウムイオン濃縮物に、又は有機ケイ酸塩濃縮物と共に使用される第2濃縮物に直接加えることにより利用される。

第1態様から第4態様において上記したように、処理浴は種々の方法で基質に塗布され、またこれらの態様において述べられた方法の条件は本発明のこの第5態様において好適に使用される。

不動態処理の終了後、基質は処理溶液から取出され、さらに循環風等によって乾燥される。通常、このように不動態処理された基質、特に処理された加工物は、作業棚上に支持されている間に、それらの表面上に均一な不動態皮膜が特徴的に得られ、これ以上処理する必要はない。回転処理等において大量に処理される小型加工物の場合、掻き傷のような損傷が処理中に不動態皮膜に生じる。従って、このような場合、加工物をケイ酸塩水洗後処理（本発明の第7態様において述べられる）に付し、このような表面損傷物を密閉することが望ましく、これによりたる内で処理された部品は防食性が十分に改良される。

このような任意の不動態ケイ酸塩水洗後処理を利用する時、基質は不動態化処理に続いて通常室温で少なくとも1つ又は複数の水洗段階に付されるのが好ましく、これにより基質の表面から残りの不動態溶液を除去し、その後、基質は本発明の第7態様について述べられる下記事項に従ってケイ酸塩水洗後処理溶液と接触される。

本発明の第6態様によれば、不動態化工程後の処理の間に不動態加工物の不動態皮膜を損傷する

問題を低減させることを意図した処理溶液が提供される。例えば、三価クロム不動態組成物および商業的に適格な不動態皮膜を生成する方法については改良が為されてきたが、最初に形成された皮膜は、場合によつては、不動態皮膜を損傷することなしに基質をさらに次の加工段階で処理することができるほど充分な初期硬度を有していないことがわかった。さらに、場合によつては、このような三価クロムの不動態組成物およびこれらの製造方法は最適の耐食性、硬度および耐久性を提供することができず、幾分濁った皮膜を生成し、且つ外観に関しては最適清澄性を付与することができない、ということがわかった。

従って、本発明の第6態様の、亜鉛、亜鉛合金、カドミウムおよびカドミウム合金並びにアルミニウムおよびマグネシウムの表面に改良耐食性を付与し、且つ透明光沢から淡青色光沢および黄色様虹色の外観までに及ぶ望ましい表面仕上げを付与するのに効果的であり、また改良された耐食性、硬度、耐久性、清澄性および初期硬度を有する不動態皮膜を形成する処理溶液および方法の提供を意図しており、この方法は制御および操作が簡単であり、且つ能率のおよび経済的な操作を有する。

本発明の第6態様の利益および長所は、この組成特性に従って、酸性処理水溶液を提供することにより獲得される。即ち、上記水溶液はその必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約0.05 g/lから飽和までの濃度で存在するクロムイオンと（ただしこのクロムイオンは第2の態様から第5の態様について述べたように導入される）、好ましくは約1.2～約2.5のpH溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉍酸によつて好都合に導入される水素イオンと、好ましくは過酸化水素それ自体であり、且つ好ましくは約1～約20 g/lの量で存在する酸化剤と、不動態皮膜に大きな耐食性および硬度を付与するのに有効な量で存在する、浴に可溶で且つ相容性のあるケイ酸塩化合物と（好ましくはSiO₂として計算して約0.01～約5 g/lの量で存在する）、浴を活性化し且つ処理基質に望ましい外観のクロム不動態皮膜を形成するのに有効な量で存在する、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガ

合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属とを含んでいる。本発明の上記態様について述べたように、溶液は皮膜にさらに硬度を付与するハロゲン化物イオンおよび湿潤剤をそれぞれ任意に含むことができる。また溶液は、不動態皮膜に初期硬度および透明性をさらに付与するのに有効な量で存在する、浴に可溶で且つ相容性のある有機カルボン酸を含むこともできる。

本発明のこの第6の態様の場合、第1態様と同様に裝飾亜鉛電気メッキに適用できるが、耐食性の付与に加えてそのような基質の外観をさらに高めることは、透明光沢からクロム付着のような淡青色光沢の外観まで、あるいは従来の六価クロム溶液の使用により得られるような澄んだ淡黄色の外観までに及ぶ不動態皮膜によつて達成される。

本発明の第6の態様による処理浴のさらに必須の成分は、処理基質上に形成された不動態皮膜に改良された防食性および硬度を付与するのに有効な量で存在するケイ酸塩化合物である。このケイ酸塩化合物は、 SiO_2 として計算して約0.01~約5 g/l、好ましくは約0.1~約0.5 g/lの量で存在する、浴に可溶で且つ相容性のある無機又は有機のケイ酸塩化合物並びにそれらの化合物から成る。無機ケイ酸塩を使用する時、この塩が操作浴中に約2 g/l以上の濃度で存在することは望ましくない。なぜならばケイ酸塩が酸性条件の下で浴中に存在する金属イオンと細かい綿毛状沈殿を生成する傾向があり、このことは浴を不安定にするからである。これに対して、有機ケイ酸塩は浴の安定性を改良し、且つ濃縮物の生成および補給のために好ましいものである。なぜならば上記塩は安定性を改良し且つ保存寿命を延長することができるからである。

本発明の実際の使用において望ましい無機ケイ酸塩としては、アルカリ金属およびアンモニウムのケイ酸塩があり、これらのうちケイ酸ナトリウム $[\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 (x = 2 \sim 4)]$ およびケイ酸カリウム $[\text{K}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 (y = 3 \sim 5)]$ が経済的理由で好ましい。同様に満足に使用できる有機ケイ酸塩はケイ酸第四アンモニウムであり、例えばケイ酸テトラメチルアンモニウム、ケイ酸フェニルトリメチルアンモニウム、ジシリケートおよびトリシリケート、さらにケイ酸ベンジルトリメ

チルアンモニウムおよびジシリケートがある。本発明の目的を満足することのようなケイ酸塩は、次の一般式によって表わされる：



5 式中、Rはアルキル基、アルキレン基、アルカノール基、アリール基、アルキルアリール基又はこれらの混合基から選ばれた4つの有機基と置換した第四アンモニウム基を表わし、R'はR又は水素原子を表わし、xは1~3であり、およびyは0~15である。

このような成分および特徴を含む水溶性有機ケイ酸塩については、メリル (Merrill) およびスペンサー (Spencer) 共著、「サム・クオターナリー・アンモニウム・シリケート (Some Quaternary Ammonium Silicates)」₁、ザ・ジャーナル・オブ・フィジカル・アンド・コロイド・ケミストリー (the Journal of Physical and Colloid Chemistry)、55巻、187頁、1951年の文献に詳述されている。なお、この文献の要旨は参考までにここに述べられている。また、代表的な成分を含む同様なケイ酸塩については、米国特許第3993548号にもさらに詳しく述べられている。

さらに、上記浴は、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンをさらに含む。上記金属イオン又はこれら金属イオンの混合物は、第2から第5の態様に対して述べられたように、硫酸塩、硝酸塩およびハロゲン化物の塩のような、浴に可溶で且つ相容性のある金属塩として浴に好都合に導入され、また第2から第5の態様に対して上記した原料は、本発明のこの態様において好適に使用され得る。

35 セリウムイオンを除く上記金属イオン又はこれらの混合物は、透明状態から淡黄色までの不動態皮膜の形成に使用される。淡黄色様虹色の不動態皮膜を所望する時、好ましくは1つあるいはそれ以上の他の金属イオンと共に、セリウムイオンが用いられ、六価クロム不動態溶液を用いて従来得られた淡黄色不動態皮膜に外観が類似している不動態皮膜を生成する。上記六価クロム不動態溶液は特色ある色彩および優れた耐食性のために、ASTM仕様書において承認され且つ具体化され

ている。セリウムイオンは第1、第3、第4および第5の態様についてすでに述べた方法で導入される。

処理浴を適切に活性化させ透明状態から青色光沢の外観を生成するため、セリウムイオン以外の追加の金属イオンの濃度は、本発明の第4および第5の態様について述べた方法で制御される。

本発明の第4および第5の態様において述べられたように、操作浴が有機カルボン酸又はその塩を含む時、これら態様に述べられや方法に従わなければならない。

本発明のこの第6の態様による操作浴中にケイ酸塩化合物が存在することは、意外にも不動態皮膜の清澄性の改良にも寄与していることがわかった。従つて、本発明のこの態様に従つて、ケイ酸塩が浴中に存する時、有機カルボン酸の添加剤を使用することは、望ましいけれども、必須条件ではない。

本発明のこの第6の態様による操作浴は、酸化剤および必要に応じて使用されるセリウムイオンを除く活性成分を含む濃縮物の使用により好都合に調製され、上記濃縮物は水で希釈され所望の濃度範囲内に成分を含む浴を生成する。同様に、連続的に又は断続的に浴を補給することは、酸化剤および必要に応じて使用されるセリウムイオンを除く活性成分の濃縮物を使用して達成され、上記酸化剤およびセリウムイオンは操作浴に別個に加えられる。通常、浴構成濃縮物は、約10〜約80 g/lのクロムイオンと、 SiO_2 として計算して約5〜約30 g/lのケイ酸塩化合物と、約5〜約50 g/lの鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物又はこれらの混合物から成る群の少なくとも1つの追加の金属イオンと、約50 g/lまでのハロゲン化物イオンと、もし使用されるならば約5 g/lまでの量の望ましい表面活性剤とを含む。このような構成縮物は約98容量%の水で希釈され、詳述した範囲内に活性成分を含む操作浴を生成する。例えば、過酸化水素のような酸化剤は、約35〜約40容量%の過酸化水素を含む市販の状態で浴に別個に加えるのが好ましい。

セリウムイオンは、使用される時、約200〜約320 g/lおよび約60〜約100 g/lのセリウムイオン濃度をそれぞれ有する塩化第一セリウム又は

硫酸第二セリウムの酸性水溶液の形で導入されるのが好ましい。このようなセリウム濃縮物は、モリコーブ・インクから入手できる上記市販原料により好都合に供給される。

ケイ酸塩化合物、金属イオンおよび酸成分を含む上記三価クロム濃縮物は、高濃度および酸性条件の存在のために、長い保存期間中に沈殿を形成する傾向がある。従つて、このような上記濃縮物は、通常生成後すぐに水で希釈され、望ましい濃度で活性成分を含む操作浴を提供する。本発明の第6の態様によれば、充分に改良された安定性および延長された保存性を有する濃縮物は、三価クロムイオンおよび任意のハロゲン化物イオンおよび湿潤剤と共に上記種類の有機ケイ酸塩を使用することによつて得られる。このような安定な濃縮物は、約10〜約80 g/lの三価クロムイオンと、 SiO_2 として計算して約5〜約50 g/lの有機ケイ酸第四アンモニウムと、約50 g/lまでのハロゲン化物イオンと、約5 g/lまでの量の表面活性剤を好都合に含有する。このような安定な濃縮物は、酸成分、約5〜約100 g/lの量の追加の金属イオン、もし使用するならば、約80 g/lの有機カルボン酸および/又は塩の添加剤を含む第2濃縮物と共に用いられる。もし一部又はすべてのハロゲン化物および湿潤剤が第1三価クロム濃縮物中で使用されていないならば、このような第2濃縮物は任意にこれら成分を含むこともできる。

このような三価クロムおよびケイ酸塩含有濃縮物を調製する場合、最初に有機ケイ酸塩が望ましい濃度範囲まで水で希釈され、その後、任意のハロゲン化物および湿潤剤と共に三価クロム成分が加えられる。特に望ましい市販の有機ケイ酸塩化合物は、エメリー・インダストリーズから入手できるクラム220であり、ケイ酸第4アミンから成っている。

本発明のこの第6の態様は、必須成分として三価クロムイオンおよび有機ケイ酸第四アンモニウムを含む水で希釈することにより操作浴を生成する場合に好適な新規な濃縮組成物をさらに包含する。上記ケイ酸第四アンモニウムは長期にわたつて相容性および貯蔵安定性を付与するものである。

第1から第5の態様に対して述べたように、処

理浴は種々の方法で基質に塗布され、且つこれらの態様に対して述べた方法の条件は本発明のこの第6の態様に対しても好適に採用できる。

不動態化処理の終了後、基質は処理溶液から取出され、さらに循環温風等によつて乾燥される。通常、このように不動態化処理された基質、特に加工物は、作業棚上に支持されている間に、それらの表面上に均一な不動態皮膜が特徴的に得られ、これ以上処理する必要はない。回転処理等において大量に処理される小型加工物の場合、掻き傷のような損傷が処理中に不動態皮膜に生じる。

従つて、このような場合、加工物をケイ酸塩水洗後処理（本発明の第7態様において述べられる）に付し、このような表面損傷物を密閉することが望ましく、これによりたる内で処理された部品は防食性が十分に改良される。

このような任意の不動態ケイ酸塩水洗後処理を利用する時、基質は不動態化処理に続いて通常室温で少なくとも1つ又は複数の水洗段階に付されるのが好ましく、これにより基質の表面から残りの不動態溶液を除去し、その後、基質は本発明の第7態様について述べられる下記事項に従つてケイ酸塩水洗後処理溶液と接触される。

本発明の第7の態様によれば、本発明の第6の態様と同じ問題、即ち不動態化工程後の処理中に不動態加工物の不動態皮膜を損傷する問題に対処する処理溶液が提供される。例えば、三価クロム不動態組成物および商業的に適格な不動態皮膜を生成する方法については、改良が為されてきたが、最初に形成された皮膜は、場合によつては不動態皮膜を損傷することなしに基質をさらに次の加工段階で処理することができるほど十分な初期硬度を有していないことがわかつた。さらに、場合によつては、このような三価クロムの不動態組成物およびこれらの製造方法は、最適の耐食性、硬度および耐久性を提供することができず、幾分濁つた皮膜を生成し、且つ外観に関しては最適清澄性を付与することができない、ということがわかつた。

従つて、本発明の第7の態様は、亜鉛、亜鉛合金、カドミウムおよびカドミウム合金並びにアルミニウムおよびマグネシウムの表面に改良耐食性を付与し、且つ透明光沢から淡青色光沢および黄

色様虹色の外観までに及ぶ望ましい表面仕上げを付与するのに効果的であり、また改良された耐食性、硬度、耐久性、清澄性および初期硬度を有する不動態皮膜を形成する処理溶液および方法の提供を意図しており、この方法は制御および操作が簡単であり、且つ能率的および経済的な操作を有する。

本発明の第7の態様の利益および長所は次の方法により獲得される。即ち、必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約0.05 g/lから飽和までの濃度で存在するクロムイオンと（ただしこのクロムイオンは第2から第6の態様に対して述べたように導入される）、好ましくは約1.2～約2.5のpH溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉱酸によつて好都合に導入される水素イオンと、好ましくは過酸化水素それ自体であり、且つ好ましくは約1～約20 g/lの量で存在する酸化剤と、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属とを含む酸性処理水溶液を調製し、基質に不動態皮膜を形成するのに十分な時間、基質を上記酸性水溶液と接触させ、次に、不動態皮膜に改良耐食性および硬度を付与するのに有効な量で存在する、浴に可溶で且つ相容性のあるケイ酸塩化合物を含む希釈水洗水溶液と不動態基質を少なくとも約1秒間接触させ、その後、不動態形成および水洗処理した基質を乾燥させることから成る方法。

この酸性水溶液については上記の第1～第6の態様において述べられており、且つ上記水溶液は同じ方法で使用される。

不動態化処理後、基質は室温又は高温で1つ又は複数の水洗段階に付されるのが好ましく、その後、不動態基質は最終水洗段階において希釈ケイ酸塩水溶液と接触される。ケイ酸塩溶液と不動態基質との接触時間は、少なくとも約1秒から約1分又はそれ以上であり、またケイ酸塩溶液の温度は10°～66°C（約50°～約150°F）である。ケイ酸塩水洗段階後、基質は例えば熱風を循環させることにより乾燥される。

上記ケイ酸塩水洗水溶液は、必須成分として、約1～約40 g/l、好ましくは約5～約15 g/l

(SiO_2 として計算して)の量で存在する、浴に可溶で且つ相容性のある無機又は有機ケイ酸塩化合物並びにその混合物を含むのが好ましい。本発明の実際の使用において望ましい無機ケイ酸塩としては、アルカリ金属およびアンモニウムのケイ酸塩があり、これらのうちケイ酸ナトリウム〔 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ ($x = 2 \sim 4$)〕およびケイ酸カリウム〔 $\text{K}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ ($y = 3 \sim 5$)〕が経済的理由で好ましい。同様に満足に使用できる有機ケイ酸塩はケイ酸第四アンモニウムであり、例えばケイ酸テトラメチルアンモニウム、ケイ酸フェニルトリメチルアンモニウム、ジシリケートおよびトリシリケート、さらにケイ酸ベンジルトリメチルアンモニウムおよびジシリケートがある。本発明において使用するのに望ましいこのようなケイ酸塩は、次の一般式を有する：



式中、Rはアルキル基、アルキレン基、アルカノール基、アリール基アルキルアリール基又はこれらの混合基から選ばれた4つの有機基と置換した第四アンモニウム基を表わし、R'はR又は水素原子を表わし、xは1～3であり、およびyは0～15である。

このような成分および特徴を含む水溶性有機ケイ酸塩については、メルルおよびスベンサー共著、「サム・クオーターナリー・アンモニウム・シリケート」、ザ・ジャーナル・オブ・フィジカル・アンド・コロイド・ケミストリー、55巻、187頁、1951年の文献に詳述されている。なお、この文献の要旨は参考までにここに述べられている。同様なケイ酸塩およびそれらの代表的な成分については、米国特許第3993548号にさらに詳しく述べられている。

このような有機ケイ酸塩は比較的费用が高いため、ケイ酸塩水洗溶液は無機ケイ酸塩を含むものが好ましく、無機ケイ酸塩のうち、上記のようなケイ酸カリウムおよびケイ酸ナトリウムが特に好ましい。

ケイ酸塩水洗溶液は、ケイ酸塩化合物に加えて、約0.05～約5.0 g/lの従来量で存在する、不動態皮膜との接触を高める浴に可溶で且つ相容性のある湿潤剤を任意に含むことができる。ケイ酸塩水洗溶液は、例えば約1～約50 g/lの量で存在する乳化性オイルのような乳化性有機物質をさら

に任意に含むことができ、上記乳化性オイルは鉄基質のめつきされていない内面にオイル状被膜を設けて、次の段階において部品を錆から一時的に守るものである。例えば亜鉛ダイカストのような部品が充分に不動態化された面を有する時、任意の乳化性オイルの使用は不必要である。

同様に、オイルは望ましいものではないが、内部の非めつき面の一時的な防食がなお要求される場合に利用される。このような場合、例えば約0.1～約1.0 g/lの量で存在する亜硝酸ナトリウムのようなアルカリ金属又はアンモニウムの亜硝酸塩を含む最終水洗液が使用される。さらに、亜硝酸ナトリウムと共に、例えば約0.05～約5.0 g/lの量で湿潤剤又は湿潤剤混合物を使用することは好ましいことである。また、この処理において最終水洗液中にケイ酸塩を使用することは、何ら問題がない。

本発明は種々の方法で実施することができ、また添付の実施例に従って本発明を例示するために、多数の特殊な具体例が述べられる。

参考例1.1および1.2は、クロムイオンを含まない浴を使用してクロム様不動態を付与する本発明の参考用の第1態様に関する。

実施例2.1から2.8は、金属活性剤として鉄およびコバルトを使用し且つ三価クロムを含み、光沢のある青色不動態を形成する本発明の第2態様に関する。

実施例3.1から3.5は、金属活性剤としてセリウムを使用し且つ三価クロムを含有するが、この時には六価クロム不動態に類似する黄色不動態を付与する本発明の第3態様に関する。

実施例4.1から4.3は、第2および第3態様の実施例において表わされているものと同じ一般的なタイプの浴においてカルボン酸を利用する本発明の第4態様に関する。カルボン酸は不動態の初期硬度を高めるものである。

実施例5.1から5.8は、不動態浴に浴可溶ケイ酸塩を含み、並びに第2および第4態様の実施例中に表わされているものと同じ一般的なタイプの浴に三価クロムを含む本発明の第6態様に関する。ケイ酸塩は不動態の初期硬度および耐食性を高めるものである。

実施例6.1から6.5は、第2および第5態様に述べられたタイプの浴の使用で、酸化剤が減少し且

つPHが増加することを押えるために、クエン酸および特殊なホスホン酸の混合物を利用する本発明の第5態様に関する。

実施例7.1から7.3は、不動態の硬度を生成する不動態ケイ酸塩水洗後処理についての本発明の第7態様に関する。

参考例 1.1

12g/lのニフツ化アンモニウム、12g/lの硫酸第一鉄アンモニウム、80g/lの硫酸コバルト、および4.5容量%の濃硫酸を含むクロム不存在の不動態化濃縮物を調製した。1.5容量%の過酸化水素（38%濃度）の外に、2容量%の上記不動態化濃縮物を加えた水から成る操作浴を調製した。この操作浴は約1.5～約2.0の標準PHを有していた。

電気めつき段階後に水洗され且つその後5容量%の希硝酸溶液中で水洗された光沢のある電気めつき亜鉛層を有するテストパネルを、穏やかな攪拌の下で操作不動態浴に20秒間浸漬した。その後、テストパネルを水洗し、空気乾燥した。乾燥後のテストパネルを視覚により検査した。特徴として、テストパネルはその表面上に均一で澄んだ青色不動態皮膜を有していた。また、操作浴は約1.5～約2.0の標準PHを有していた。

参考例 1.2

亜鉛めつきテストパネル上に淡黄色虹色不動態皮膜を形成するために、実施例1.1で述べたクロム不存在の不動態化濃縮物を2容量%含有する試験操作浴に、セリウムイオンを導入した。上記2容量%の硫酸セリウム濃縮物は、希硫酸溶液における6%硫酸セリウム $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ 溶液と、1.5容量%の過酸化水素濃縮物（38%）とを含んでいた。操作浴の正常なPHは約1.5～約2.0であつた。

めつき、水洗および硝酸浸漬後の亜鉛テストパネルを、穏やかな攪拌の下で試験溶液中に45秒間浸漬した。処理したテストパネルを水洗し、空気乾燥した。テストパネルの表面を視覚検査することにより、ほぼ均一な淡黄虹色の不動態皮膜を観察した。

実施例 2.1

次の成分を含む操作浴を調製した。

成 分	濃 度 (g/l)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	2.2

NH_4HF_2	0.18
H_2SO_4	1.2
H_2O_2	5.3
$\text{FeNH}_4\text{SO}_4^*$	0.25
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.6

*硫酸第一鉄アンモニウム = $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

鋼製テストパネルをアルカリ性のシアン化物不存在電気めつき段階に付して亜鉛めつきを形成し、その後、テストパネルを完全に水洗し、さらに上記操作浴中に攪拌しながら約20秒間浸漬した。上記処理の終了後、不動態パネルを温水で水洗し、空気乾燥した。乾燥後のパネル上の皮膜は、曇りのない非常に光沢のある澄んだ青色を表わしていた。さらに、皮膜は光沢のあるニッケルクロムめつきの外観を表わし且つ軽く指でこする時の曇りに対し優れた抵抗性を示した。

実施例 2.2

次の成分を含む操作浴を調製した。

成 分	濃 度 (g/l)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	5.6
NH_4HF_2	0.4
H_2SO_4	2.7
H_2O_2	5.3
FeNH_4SO_4	0.58
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.75

三価クロム、ニフツ化アンモニウム、硫酸、鉄およびコバルトの成分をすべてより高い濃度としたことを除いて、実施例2.2の操作浴は実施例2.1のものと同様である。実施例2.2の浴で処理された亜鉛めつきテストパネルは、実施例2.1の操作浴により得られた結果とほぼ等しい結果を示した。

実施例 2.3

次の成分を含む操作浴を調製した。

成 分	濃 度 (g/l)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0
NH_4HF_2	0.24
H_2SO_4	1.54
H_2O_2	5.3
FeNH_4SO_4	0.25
$\text{NiNH}_4\text{SO}_4^*$	2.1

*硫酸第一鉄アンモニウム = $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

実施例2.1に述べられたものと同じ条件の下で、この操作浴で処理された亜鉛めつきテストパネルを乾燥後に観察し、皮膜は曇りのない、非常に光沢のある澄んだ青色であることを認めた。また、皮膜は軽く指でこする時の曇りに対し良好な抵抗性を示した。

実施例 2.4

2.1 g/l の硫酸ニッケルアンモニウムの代りに、1.6 g/l の硫酸ニッケルを使用したことを除いて、実施例2.3において述べたものと同様の操作浴を調製した。実施例2.4の処理溶液を使用して、実施例2.1において上記した方法で処理した亜鉛めつきテストパネルは、皮膜がわずかに薄い青色であったことを除いて、実施例2.3の処理浴によつて得られたものにはほぼ匹敵する結果を表わした。

実施例 2.5A~2.5E

不動態化処理後の5%中性塩スプレーに対する相対的な耐食性を評価するために、亜鉛めつき鋼製テストパネルを処理する一連の不動態溶液を調製した。溶液5A、5B、5Cおよび5Dの組成は、下記の第1表に示されている。

第 1 表

成 分	濃度(g/l)			
	2.5A	2.5B	2.5C	2.5D
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3.0	3.0	3.0	3.0
NH ₄ HF ₂	0.24	0.24	0.24	0.24
H ₂ SO ₄	1.54	1.54	1.54	1.54
H ₂ O ₂	5.3	5.3	5.3	5.3
FeNH ₄ SO ₄	—	0.25	0.25	0.25
CoSO ₃	—	—	1.6	—
NiNH ₄ SO ₄	—	—	—	2.1

溶液2.5Aは三価クロムイオンのみを含み；溶液2.5Bはさらに第一鉄イオンを含み；溶液2.5Cは鉄およびコバルトイオンの混合物を含み；溶液2.5Dは鉄およびニッケルイオンの混合物を含んでいる。

上記各操作溶液の他に、従来の六価クロム不動態溶液（実施例2.5E）を対照として調製した。この溶液は0.3 g/l のニクロム酸ナトリウム、0.63 g/l のニフツ化アンモニウム、0.01 g/l の硫酸および0.65 g/l の硝酸を含んでおり、溶液2.5Eとして表わされている。

7.6cm×10.2cm（3インチ×4インチ）の鋼製パネルの複製セットを洗浄し、且つ20A/ft²（ASF）〔2.2A/dm²（ASD）〕のめつき電流密度でシアン化物不存在の亜鉛めつき電解液を用いて15分間亜鉛めつきした。その後、上記パネルセットを完全に水洗した。次に、亜鉛めつきテストパネルの各セットを各処理溶液中に20秒間浸漬した。その後、これらパネルを温水で水洗し、空気乾燥し、24時間熟成させ、それからASTM標準に従つて塩スプレー試験に付した。即ち、テストパネルを5%中性塩スプレーに合計43時間さらした。さらに比較目的のために、不動態処理を受けていない亜鉛テストパネルの複製セットを同様に中性塩スプレーテストに付した。結果は第1表に述べられている。

第 1 表

中性塩スプレー試験結果

実施例	テストパネル	白錆(%)	赤錆(%)
2.5F	未処理	50	50
2.5A	5A	45~55	0
2.5B	5B	10~15	0
2.5C	5C	2以下	0
2.5D	5D	10以下	0
2.5E	5E	45~55	0

上記試験結果から明らかなように、未処理の亜鉛めつきテストパネルは粗悪な不合格品であり；溶液2.5Aで処理されたテストパネルは不合格品であり；溶液2.5Bで処理されたテストパネルはきわどい所であるが合格品であり；溶液2.5Cおよび2.5Dによつて処理されたテストパネルは試験に合格しており；さらに溶液2.5Eによつて処理されたテストパネルは不合格品である。

実施例 2.6

次の成分を含む操作浴を調製した。

成 分	濃度 (g/l)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3.0
NH ₄ HF ₂	0.24
H ₂ SO ₄	1.54
FeNH ₄ SO ₄	0.24
H ₂ O ₂	5.3
MnSO ₄ · H ₂ O	1.0

実施例2.5において述べられた方法に従つて調製された電気めつき亜鉛テストパネルを、実施例

41

2.6の浴において30秒間浸漬し、温水で水洗し、空気乾燥し、さらに5%中性塩スプレー試験に先立って24時間熟成させた。比較目的のために、亜鉛テストパネルを実施例2.5の溶液2.5Aおよび2.5Eで処理し且つ上記塩スプレー評価に付した。

48時間の塩スプレーの後、実施例2.6の溶液で処理されたパネルは溶液5Aおよび5Eで処理されたパネルよりも優れた耐食性を有する、ということが観察された。

実施例 2.7

次の成分を含む操作浴を調製した。

成分	濃度 (g/l)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0
NH_4HF_2	0.24
H_2SO_4	1.54
FeNH_4SO_4	0.24
H_2O_2	5.3
$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0

実施例2.5に従って調製された電気めつき亜鉛テストパネルを、実施例2.7の浴に30秒間浸漬し、温水で水洗し、空気乾燥し、さらに5%中性塩スプレー試験に先立って24時間熟成させた。比較目的のために、亜鉛テストパネルを実施例2.5の溶液2.5Aおよび2.5Eで処理し且つ上記塩スプレー評価に付した。

48時間の塩スプレーの後、実施例2.7の溶液で処理されたパネルは溶液2.5Aおよび2.5Eで処理されたテストパネルよりも優れた耐食性を有する、ということが観察された。

実施例 2.8

次の成分を含む操作浴を調製した。

成分	濃度 (g/l)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0
NH_4HF_2	0.24
H_2SO_4	1.54
FeNH_4SO_4	0.24
H_2O_2	5.3
$(\text{NH}_4)_4(\text{NiMoO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.0

実施例2.5において述べられた方法に従って調製された電気めつき亜鉛テストパネルを、実施例2.8の浴に30秒間浸漬し、温水で水洗し、空気乾燥し、さらに5%中性塩スプレー試験に先立って24時間熟成させた。比較目的のために、亜鉛テストパネルを実施例2.5の溶液2.5Aおよび2.5Eで処

42

理し且つ上記塩スプレー評価に付した。

48時間の塩スプレーの後、実施例2.8の溶液で処理されたパネルは溶液2.5Aおよび2.5Eで処理されたテストパネルよりも優れた耐食性を有する、ということが観察された。

実施例2.6、2.7および2.8に従って調製されたテストパネルの相対的比較によれば、鉄イオンおよびモリブデン酸を含む実施例2.6の溶液並びにアンモニウム6-モリブドニケレートと共に鉄イオンを含む実施例2.8の溶液は、マグネシウムイオンと共に鉄イオンを含む実施例2.6の操作溶液で処理されたテストパネルよりも優れた耐食性を有していたことが明らかになった。また、実施例2.7および2.8に従って処理されたテストパネルは、鉄イオンのみを含む実施例2.5の試験溶液2.5Bで処理されたテストパネルより優れた耐食性を有しているが、鉄およびマンガンイオンの両者を含む実施例2.6の溶液で処理されたテストパネルは、溶液2.5Bで処理されたパネルに多少似ている耐食性を有していた。

実施例 3.1

硫酸クロム〔アライド・ケミカル・カンパニー (Allied Chemical Company) からのコリアン (Korean) MF〕として導入された25g/lの三価クロムイオンと、12g/lの塩化アンモニウム、12g/lの硫酸第一鉄アンモニウムと、4容量%の濃硫酸とを含む酸性水溶液から成る濃縮物3.1Aを調製した。

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ として導入された60g/lの四価セリウムイオンおよび5容量%の濃硫酸を含む第2酸性水性濃縮物3.1Bを調製した。

2容量%の濃縮物3.1Aと、2容量%の濃縮物3.1Bと、1.5容量%の38%過酸化水素溶液とを含む水から成る操作浴を調製した。この操作浴に40~60秒間浸漬された電気めつき亜鉛テストパネルは、その表面上に淡黄色虹色不動態皮膜を有していた。

実施例 3.2

実施例1の濃縮物1Aと同様に、25g/lの三価クロムイオンと、20g/lの塩化ナトリウムと、40g/lの硫酸第二鉄と、4容量%の濃硫酸とを含む濃縮物3.2Aを調製した。

2容量%の濃縮物3.2Aと、2容量%の実施例3.1の濃縮物3.1Bと、1.5~3容量%の38%過酸化

水素溶液とを含む水から成る操作浴を調製した。この調製操作浴中に浸漬された電気めつき亜鉛テストパネルは実施例3.1と同様の結果を得た。

実施例 3.3

4容量%の硫酸の代りに6容量%の硝酸を用いたことを除いて、実施例3.1の濃縮物3.1Aと同様に、濃縮物3.3Aを調製した。

2容量%の濃縮物3.3Aと、2容量%の実施例3.1の濃縮物3.1Bと、1.5～3容量%の38%過酸化水素溶液とを含む水から成る操作浴を調製した。この調製操作浴中に浸漬された電気めつき亜鉛テストパネルは実施例3.1と同様の結果を得た。

実施例 3.4

4容量%の硫酸の代りに6容量%の硝酸を用いたことを除いて、実施例3.2の濃縮物3.2Aと同様に、濃縮物3.4Aを調製した。

2容量%の濃縮物3.4Aと、2容量%の実施例3.1の濃縮物3.1Bと、1.5～3容量%の38%過酸化水素溶液とを含む水から成る操作浴を調製した。この操作浴中に浸漬された電気めつき亜鉛テスト

パネルは実施例3.1と同様の結果を得た。

実施例 3.5A～3.5G

* それぞれ1g/lの三価クロムイオンと、1g/lの硝酸と、1g/lの硫酸と、7g/lの過酸化水素とを含む且つ約1.5の標準pHを有する一連の7つの試験水溶液を調製した。

5 穏やかな攪拌の下で且つ21°C (約70°F) の温度で各試験操作浴中に約30秒間浸漬された電気めつき亜鉛テストパネル上に形成された不動態皮膜の色、硬度および塩スプレー抵抗について金属イオンの効果を評価するために、制御された量の金属イオンを上記の各試験水溶液に加えた。

約300g/lのセリウムイオンを含むCeCl₃溶液として、セリウムイオンを導入した；MnSO₄・H₂Oとしてマンガンイオンを導入した。希硫酸溶液中に溶解されたFe₂(SO₄)₃として、第二鉄イオンを導入した；モリブデン酸ナトリウムの乾燥塩として、モリブデンイオンを導入した；約85g/lのランタンイオンを含むLaCl₃溶液として、ランタンイオンを導入した；硫酸コバルトとしてコバルトイオンを導入した。試験溶液は実施例3.5A～3.5Gとして表わされ、且つ金属イオン添加物の濃度は第2表に要約されている。

*

実施例	第 2 表						
	金 属 イ オ ン 濃 度 g/l						
	3.5A	3.5B	3.5C	3.5D	3.5E	3.5F	3.5G
金属イオン							
Cr ³⁺	1	1	1	1	1	1	1
Ce ³⁺	2	2	2	2	2	2	2
Mn ²⁺	—	0.9	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	—	—	0.22	—	—	0.08	0.08
Mo ⁶⁺	—	—	—	1.0	—	—	—
La ³⁺	—	—	—	—	1.0	—	—
Co ²⁺	—	—	—	—	—	—	0.13

試験操作浴中における浸漬後、各テストパネルを水洗し、空気乾燥し、且つ色および清澄性について視覚検査した。溶液3.5A～3.5G中で処理されたすべてのテストパネルは、ほぼ均一な淡黄色を有しており、その清澄性は澄んだ黄色皮膜から第3表に述べられたようにわずかな曇り又はある程度程度の曇りのある皮膜までの範囲で変化していた。空気乾燥後、各テストパネルの不動態皮膜を軽く指でこすることにより、直ちにその硬度について試験をした。試験溶液3.5A～3.5Gにおいて

35 処理されたテストパネル上の不動態皮膜の比較硬度試験結果が、第3表に述べられている。理解されるように、テストパネルの24時間熟成後、不動態皮膜は硬く、摩擦に対して抵抗力がある。不動態皮膜が空気乾燥後直ちに硬化することの利点は、付着皮膜が損傷を受けることなく次の工程で処理できることである。また、試験操作溶液3.5A～3.5Gで処理された各テストパネルを、中性塩スプレーに72時間さらした。白錆付着物が生成されている表面積が、同じ第3表にパーセント

で表わされている。

第 3 表
試 験 結 果

実施例	清澄性	硬度	72時間中性塩スプレー(白錆%)
3.5A	わずかに曇り	軟	50
3.5B	わずかに曇り	軟	100
3.5C	わずかに曇り	硬	10
3.5D	曇り	硬	0
3.5E	わずかに曇り	軟	100
3.5F	澄明	軟	2
3.5G	澄明	硬	0

第3表に述べられたデータに基づき、清澄性および硬度の評価から、実施例3.5Gは明らかに合格品であり、実施例3.5Cおよび3.5Fは満足なものであり、実施例3.5A、3.5Bおよび3.5Eは外観全体からみて満足なものであるとは言えない。耐食性の点から、実施例3.5D、3.5Fおよび3.5Gは明らかに合格品であり、3.5Cはぎりぎりの所で合格であるが、実施例3.5A、3.5Bおよび3.5Eは、72時間中性塩スプレー評価のASTM腐食規準仕様書に基づき満足なものであるとは考えられない。しかしながら、特記すべきこととして、各試験試料は未処理の電気めつき亜鉛テストパネルと比較して改良された耐食性を有し、且つ72時間中性塩スプレー試験に不合格であつた不動態皮膜でもより穏やかな露呈試験に対しては満足なものである。実施例3.5Gによつて付与された耐食性は、上記した従来の六価クロム不動態溶液によつて得られるものにほぼ匹敵する。理解されるように、試験溶液中に含まれる金属イオンの種類、組み合わせおよび濃度を変化させることにより、第3表に述べられた結果に関するテストパネルの清澄性、硬度および耐食性を最適なものとし且つ改良することが可能である。72時間中性塩スプレー条件は比較

実施例 4.1~4.1G

一連の三価クロム含有濃縮物は、水で希釈され

さらに酸化剤およびセリウム又はランタンイオンと混合されて操作浴を製造するのにふさわしい状態に、次の通り調製される。

濃縮物4.1A

成 分	濃度 (g/l)
Cr ⁺³	24
CoSO ₄ · 7H ₂ O	25
硫酸第一鉄アンモニウム	12
フルオロホウ酸ナトリウム	15
コハク酸	25
硝酸 (100%)	60

濃縮物4.1B

成 分	濃度 (g/l)
Cr ⁺³	24
NaCl	20
硫酸第一鉄アンモニウム	25
コハク酸ナトリウム	55
硝酸 (100%)	60

濃縮物4.1C

成 分	濃度 (g/l)
Cr ⁺³	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
コハク酸ナトリウム	55
NaCl	20
硝酸 (100%)	60

濃縮物4.1D

成 分	濃度 (g/l)
Cr ⁺³	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
コハク酸	25
NaCl	20
硝酸 (100%)	60

濃縮物4.1E

成 分	濃度 (g/l)
Cr ⁺³	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
NaCl	20
マロン酸	25
硝酸 (100%)	60

濃縮物4.1F

成 分	濃度 (g/l)
Cr ⁺³	24
Fe ₂ (SO ₄) ₃	30
NaCl	20

47

48

グルコン酸	20
硝酸 (100%)	60
<u>濃縮物4.1G</u>	
<u>成 分</u>	<u>濃度 (g/l)</u>
Cr ⁺³	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
NaCl	20
マレイン酸	25
硝酸 (100%)	60
実施例 4.2~4.2G	

希硫酸溶液中において硫酸セリウムで約80 g/lのセリウムイオンを含むセリウムイオン濃縮物を調製した。また、約35%の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物を調製した。基質上に黄色不動態皮膜を形成する一連の操作浴を調製した。各浴は、2容量%のセリウムイオン濃縮物と、2容量%の酸化剤濃縮物と、2容量%の実施例4.1A~4.1Gのクロム濃縮物4.1A~4.1Gの1つとを含んでいる。

鋼製テストパネルをアルカリ性のシアン化物不存在電気めつき段階に付して亜鉛めつきを形成し、その後、テストパネルを完全に水洗し、さらに21℃ (約70°F) の温度に保持され且つ約1.5~約2.0のpHを有する各試験操作浴中に、攪拌しながら約30秒間浸漬した。不動態化処理の終了後、不動態パネルを温水で水洗し、空気乾燥した。各操作試験溶液中に浸漬された各テストパネル上の皮膜は、澄んだ黄色の硬い不動態皮膜であった。

実施例 4.A~4.3G

塩化ランタンの溶液の形で約60 g/lのランタンイオンを含むランタンイオン濃縮物を調製した。約35%の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物をまた調製した。基質上に青色光沢不動態皮膜を形成する一連の操作浴を調製した。各浴は、2容量%のランタンイオン濃縮物と、2容量%の酸化剤濃縮物と、2容量%の実施例4.1のクロム濃縮物4.1A~4.1Gの1つとを含んでいる。

実施例4.2で述べたような亜鉛めつきテストパネルを、実施例4.2で述べた条件の下で浸漬し、その後、温水で水洗し、空気乾燥した。乾燥後の各テストパネル上には、非常に光沢があり、澄んだ青色の硬い不動態皮膜が観察された。

上記濃縮物4.1, 4.1Bおよび4.1Cをそれぞれ含む操作浴を使用して生成された実施例4.2A,

4.2Bおよび4.2Cの黄色不動態パネルを、少なくとも24時間熟成し、次にASTM処置B-117に従って中性塩スプレー腐食試験に付した。次の第4表は、これら試料を使つて得られた耐食性の結果を表わしている。

第 4 表

実施例	クロム濃度	中性塩スプレー	
		72時間	96時間
4.2A	4.1A	いくつかの暗点を有し澄明	いくつかの暗点を有し澄明
4.2B	4.1B	いくつかの暗点を有し澄明	いくつかの暗点を有し澄明
4.2C	4.1C	いくつかの暗点を有し澄明	いくつかの暗点1%の白錆

上記の結果によれば、濃縮物A, B, およびCを含む操作浴で処理されたパネルは96時間の塩スプレー試験に合格している。同様な結果は、他の濃縮物を使用して生成したパネルにも得られた。

実施例 5.1

受容性基質上に黄色不動態皮膜を形成する操作浴が、次のような組成を有する「濃縮物5.1A」と表わした三価クロム含有濃縮物を生成することにより得られた。

濃縮物5.1A

<u>成 分</u>	<u>濃度 (g/l)</u>
Cr ⁺³	50
硫酸第二鉄アンモニウム	30
塩化ナトリウム	20
硝酸 (100%)	60
コハク酸	20

Cr₂(SO₄)₃として、三価クロムイオンを導入した。希 (約5%) 硫酸溶液中に硫酸セリウムの形で約80 g/lのセリウムイオンを含む「濃縮物5.1B」と表わしたセリウムイオン濃縮物を調製した。また、約35%の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物を調製した。また、SiO₂として計算して300 g/lのケイ酸ナトリウムを含むケイ酸ナトリウム濃縮物を調製した。

2容量%の濃縮物5.1Aと、2容量%の酸化剤濃縮物と、0.4容量%のケイ酸塩ナトリウム濃縮物とを含む水から成る黄色不動態操作浴を調製した。

鋼製テストパネルを完全に水洗し、さらに21℃ (約70°F) の温度に保持され且つ約1.5~約2.0のpHを有する各試験操作浴中で攪拌しながら約30秒

49

間浸漬した後、アルカリ性シアン化物不存在電気めつき段階に付して、パネル上に亜鉛めつきを施した。その後、テストパネルを操作浴から取出し、循環温風で乾燥した。

乾燥後のテストパネルは非常に硬く澄んだ黄色の不動態皮膜を有していることが視覚により観察された。テストパネルを少なくとも24時間熟成した後、ASTM手続B-117に従って中性塩スプー腐食テストに付した。上記方法に従ってこのように処理されたテストパネルは、96時間以上暴露した後でも塩スプーに対して優れた抵抗力を示した。

実施例 5.2

受容性基質上に黄色不動態皮膜を形成する操作浴が、次のような組成を有する「濃縮物5.2A」と表わした三価クロム含有濃縮物を生成することにより得られた。

濃縮物5.2A

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	50
硫酸第二鉄アンモニウム	50
塩化ナトリウム	20
硝酸 (100%)	60
ケイ酸ナトリウム (SiO ₂ として計算して)	10

2容量%の濃縮物5.2Aと、2容量%の実施例5.1のセリウムイオン濃縮物5.1Bと、2容量%の実施例5.1の酸化剤濃縮物とを含む水から成る黄色不動態操作浴を調製した。

実施例5.1に述べられた方法に従って形成されたテストパネルを、21℃ (約70°F) の温度で且つ約1.5～約2.0のpHで約30秒間操作浴中に浸漬した。処理したテストパネルを循環温風で乾燥した。乾燥したパネルは非常に硬い澄んだ黄色不動態皮膜を有していることが観察された。熟成後のテストパネルを実施例5.1に述べられた中性塩スプー腐食テストに付した。テストパネルは96時間以上暴露した後でも塩スプーに対して優れた抵抗力を有していることが観察された。

実施例 5.3

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作浴が、次のような組成を有する「濃縮物5.3A」と表わした三価クロム含有濃縮物を生成することにより得られた。

濃縮物5.3A

50

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	50
硫酸第二鉄アンモニウム	40
硝酸 (100%)	60
塩化ナトリウム	20

2容量%の濃縮物5.3Aと、2容量%の実施例5.1のセリウムイオン含有濃縮物5.1Bと、2容量%の実施例5.1の酸化剤濃縮物と、0.5容量%の実施例5.1のケイ酸ナトリウム濃縮物とを含む水から成る操作浴を調製した。

実施例5.1に述べられた方法に従って、電気めつき亜鉛テストパネルを操作浴中で処理した。テストパネルは乾燥後、良好な澄んだ黄色不動態皮膜を有することが観察された。

また、テストパネルは塩スプーに対して良好な抵抗力を有し、このことは防食性に優れていることを証明している。

実施例 5.4

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作浴が、次のような組成を有する「濃縮物5.4A」と表わした第四アミンのケイ酸塩を含む三価クロム含有濃縮物を生成することにより得られた。

濃縮物5.4A

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	30
ケイ酸第四アミン*	15
塩化ナトリウム	15

* クラム220、SiO₂として計算。

三価クロム含有濃縮物5.4Aを長期間保存した。濃縮物5.4Aは長期間にわたって優れた安定性を有していることが観察された。

さらに、次の組成を有する「濃縮物5.4B」と表わした第2濃縮物を調製した。

濃縮物5.4B

成 分	濃度 (g/l)
硝酸 (100%)	60
硫酸 (100%)	30
硫酸第二鉄	25
塩化セリウム	120

2容量%の濃縮物5.4Aと、2容量%の濃縮物5.4Bと、2容量%の実施例5.1において述べられた酸化剤濃縮物とを含む水から成る操作浴を調製した。

実施例5.1において述べられた方法に従って且

51

つ条件の下で、亜鉛めつきテストパネルを操作浴と接触させ、その後、テストパネルを循環温風で乾燥した。テストパネルは優れた硬い澄んだ黄色不動態皮膜を有し、且つ中性塩スプレー試験に96

実施例 5.5

第2の一連の電気めつき亜鉛テストパネルを、実施例5.4において上述したような操作浴で同じ条件の下で処理した。その後、テストパネルを水洗し、次にさらに SiO_2 として計算して10g/lのケイ酸ナトリウムを含む室温の水溶液中で30秒間水洗した。この水洗後、パネルを取出し、温風で乾燥した。

テストパネルは非常に硬く澄んだ黄色の不動態皮膜を有することが観察された。熟成後、テストパネルを中性塩スプレー腐食テストに付した。96~140時間の暴露後、テストパネルは塩スプレーに対して優れた抵抗力を有することが観察された。また、これらの試験が示すように、二回目のケイ酸水洗処理を採用する時、この二回目の浸漬操作の結果不動態皮膜中に、時として曇りを形成するが、不動態操作浴中に存在する硝酸イオンは、このような曇りの形成を避けることができ、望ましいものである。

実施例 5.6

受容性基質に青色光沢のある不動態皮膜を形成する操作浴が、次のような組成を有する「濃縮物5.6A」と表わされた濃縮物を生成することによって得られた。

濃縮物5.6A

成 分	濃度 (g/l)
硝酸 (100%)	30
硫酸 (100%)	20
コハク酸	20
La-RE-Cl ₃	80

3容量%の実施例5.4の濃縮物5.4Aと、3容量%の濃縮物5.6Aと、3容量%の実施例5.1の酸化剤濃縮物とを含む水から成る不動態操作浴を調製した。

実施例5.1においてすでに述べられた方法に従って、電気めつき亜鉛テストパネルを操作浴で処理した。乾燥後のテストパネルは優れた青色光沢不動態皮膜を有することが観察された、また、テ

52

ストパネルは、48時間から72時間までの間、中性塩スプレー腐食テストに付された後、白錆が存在しなかつたことより明らかなように、優れた耐食性を有していた。

5 実施例 5.7.1および5.7.2

次の組成を有する「濃縮物5.7A」として表わされた三価クロム含有濃縮物を調製した：

濃縮物5.7A

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	30
塩化ナトリウム	10
ケイ酸ナトリウム (SiO_2 として計算して)	10
受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作浴 (実施例5.7.1) が、2容量%の濃縮物5.7Aと、2容量%の実施例5.4の濃縮物5.4Bと、2容量%の実施例5.1の酸化剤濃縮物とを使用して調製された。他方、青色光沢不動態皮膜を形成する操作浴 (実施例5.7.2) が、2容量%の濃縮物5.7Aと、2容量%の実施例5.6の濃縮物5.6Aと、2容量%の実施例5.1の酸化剤濃縮物とを使用して調製された。	

実施例5.1において述べられた方法に従って処理されたテストパネルは、優れた不動態皮膜を明示し且つ優れた防食性を表わした。

25 実施例 5.8

受容性基質に青色光沢不動態皮膜を形成する操作浴が、次の組成を有する「濃縮物5.8A」として表わされる三価クロム含有濃縮物を生成することにより得られた：

濃縮物5.8A

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	30
塩化ナトリウム	13
グルコン酸ナトリウム	10
ケイ酸第四アミン*	15

* クラム220、 SiO_2 として計算

次の組成を有する「濃縮物5.8B」として表わされる第二濃縮物を調製した。

濃縮物5.8B

成 分	濃度 (g/l)
硝酸 (100%)	60
硫酸 (100%)	30
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	30
3容量%の濃縮物5.8Aと、3容量%の濃縮物	

5.8Bと、3容量%の実施例5.1の酸化剤濃縮物とを含む水から成る操作浴を調製した。

実施例5.1に述べられた方法に従つて、電解亜鉛テストパネルを処理した。乾燥後のテストパネルは澄んだ光沢のある不動態皮膜を有することが観察された。このようなパネルは、中性塩スプレー腐食テストにおいて少なくとも12時間から24時間までの耐食性を示した。

実施例 6.1

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作浴が、次の組成を有する「濃縮物6.1A」として表わされる三価クロム濃縮物を生成することにより得られた：

濃縮物6.1A

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	30
ケイ酸第四アンモニウム	15
NaCl	15
Cr ₂ (SO ₄) ₃ として、三価クロムイオンを導入し、一方、エマリー・インダストリーからのグラム220として、ケイ酸塩化合物を導入した。	

次の組成を有する「濃縮物6.1B」として表わされるセリウムイオン濃縮物を調製した。

濃縮物6.1B

成 分	濃度 (g/l)
HNO ₃ (100%)	60
H ₂ SO ₄ (100%)	30*

過酸化水素濃度およびpH

試 験 試 料

実施例 時間	6.1.1		6.1.2		6.1.3	
	H ₂ O ₂	pH	H ₂ O ₂	pH	H ₂ O ₂	pH
開始	2.56%	1.6	2.95%	1.6	3.05%	1.4
3.5時間後	2.39%	—	2.92%	—	2.84%	—
21 時間後	0.83%	—	1.72%	—	2.37%	1.7
26 時間後	0.50%	2.5	1.42%	1.8	—	—

上記表に述べられた結果から明らかなように、安定剤を欠いた対照試料6.1.1は、過酸化物酸化剤を急速に減少させた。なお、上記酸化剤は適切な不動態化処理を保持するため少なくとも2容量%の濃度で存在すべきものである。従つて、約1日経過後には、試料6.1.1に酸化剤を殆んど完全に補給することが必要である。これに対して、試料6.1.3は21時間後において過酸化物の減少量がほんのわずかであり、また、1 g/lのクエン酸

* Fe₂(SO₄)₃ 25
Ce³⁺ 120

約300 g/lのCe³⁺イオンを含む塩化セリウム溶液として、セリウムイオンを導入した。

さらに、約35%の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物を調製した。

3容量%の濃縮物6.1Aと、3容量%の濃縮物6.1Bと、3容量%の酸化剤濃縮物とから成る一連の1リットル操作浴を調製した。亜鉛加工物の不動態化に使用される熟成操作浴に類似させるため、各試験溶液に1 g/lの亜鉛粉を溶解した。

添加剤とそれ以上含まない1つのそのような試験溶液を、試験溶液6.1.1と表わし且つ参照試料として利用した。6.1.2として表わされる他の1つの試験溶液に、1 g/lのクエン酸と0.4 g/lの安定剤としての1-ヒドロキシエチレンジン-1, 1ジホスホナート〔デクエスト (Dequest) 2010〕を加えた。6.1.3として表わされる他の1つの試験溶液に、1 g/lのクエン酸と0.08 g/lの1-ヒドロキシエチレンジン-1, 1ジホスホナート (デクエスト2010)を加えた。

一般的な商業的実施態様に類似させるため、各試験溶液を室温で攪拌した。開始時および終了時におけるpH並びに浴中に残存している35%の過酸化水素濃縮物の過酸化物容量%濃度を、1日以上

の期間で分析した。結果は次の通りである：

と共に少量のドクエスト2010を含む試料6.1.2も、参照試料6.1.1より優れた驚くほどの過酸化物安定性を示した。

また、pHの安定性も上記表に述べられたデータから明らかである。参照試料6.1.1の場合、pHは26時間に2.5まで上昇した。このため、pHを1.5～2.0の好ましい操作範囲内に保持するために、操作浴に酸を添加することが必要であつた。これに対して、試料6.1.2および6.1.3の両方は充分に安

定しており、試験期間中、最適pH範囲内に保持されていた。

実施例 6.2

570 g/l のクエン酸および110 g/l の1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホナート (デクエスト2010) を含む水溶安定剤濃縮物を調製した。実施例6.1に述べたように、3容量%の濃縮物6.1Aと、3容量%の濃縮物6.1Bと、3容量%の酸化濃縮物と、浴を熟成させる1 g/l の亜鉛粉とを含む操作浴を調製した。酸化剤を欠く参照試料6.2.1は、3%の初期過酸化水素濃度を有していたが、実施例6.1の条件の下で18時間経過後、残りの過酸化水素濃度はほんの1.05%となり、補給が必要であった。他の試験溶液6.2.2は2.5 ml/l の安定剤濃縮物の添加により安定しており、初期過酸化水素濃度は3%で、18時間後、残存過酸化水素濃度は2.43%であった。

実施例 6.3

実際の商業的操作条件の下における本発明のこの態様の過酸化水素およびpH安定剤の有効性を評価するために、実施例6.2に定義された安定剤濃縮物を使用し、三価クロムイオンと、21℃ (約70°F) の温度で約1.5~約2.0の範囲内にpHを設定する鉄およびセリウムイオンと、酸化剤としての過酸化水素とを含む実施例6.1の操作浴に類似の組成の三価クロム不動態溶液を安定化させた。通常の操作の下で、安定剤を含まない商業用操作浴は、最低2容量%の酸化剤濃度を保持するために過酸化水素酸化剤の補給を必要とした。即ち、操作開始の各朝に35%の過酸化水素濃縮物の3容量%が添加され、且つ約4時間の操作後に過酸化水素酸化剤濃縮物のさらに1容量%が添加された。

百ガロンの操作浴に対して1リットルの安定剤濃縮物を添加することにより、浴を適切な条件まで回復させる過酸化水素酸化剤濃縮物の補給は、各作業日にはほんの1容量%の補給で済み、また週末経過後にはほんの2容量%の補給で充分であった。

また、操作浴に安定剤濃縮物を添加することは、6日間の試験期間にわたって操作pHをさらに安定化した。この場合、pHはほぼ一定状態を保ち、pHを調整するための酸を加える必要がなかった。これに対して、安定剤を含まない同様の商業用操作浴の場合、pHをモニターすることがしばしば必要であり、且つpHを1.5~2.0の望ましい範囲内に保持するために周期的に酸を添加する必要があった。

少なくとも24時間熟成後、上記商業用操作浴を使用して処理された光沢のある亜鉛めつき部材を、ASTM手続B-117に従って中性塩スプー腐食試験に付した。黄色不動態皮膜の優れた耐食性は、96時間の塩スプー試験の後部材に白錆が生じなかったことにより証明された。

実施例 6.4

実施例6.3におけるような組成の商業用操作浴および方法による安定化は、約160~約500 g/l のクエン酸と共に約30~約170 g/l の1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホナート (デクエスト2010) を含む水性安定剤濃縮物を調製し、使用することにより達成された。安定剤濃縮物を商業用操作浴に加え、約0.05~約3 g/l の量の1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホナートの操作濃度および約0.1~約10 g/l のクエン酸成分の操作濃度を得た。得られた結果は実施例6.3において述べたものと同様であった。

実施例 6.5

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作浴が、次の組成を有する「濃縮物6.5A」として表わされる濃縮物を生成することにより得られた：

濃縮物6.5A

成分	濃度 (g/l)
HNO ₃ (100%)	60
H ₂ SO ₄ (100%)	30
Fe ₂ (SO ₄) ₃	25
FeCl ₃	5
ジホスホン酸*	8.5
クエン酸	36
Ce ⁴⁺	120

*デクエスト2010

3容量%の実施例6.1のクロムイオン濃縮物6.1Aと、3容量%の濃縮物6.5Aと、約35%の過酸化水素を含む3容量%の酸化剤濃縮物とから成る操作浴を調製した。

鋼製テストパネルをアルカリ性のシアン化物不存在電気めつき段階に付して亜鉛めつきを形成し、その後、テストパネルを完全に水洗し、さらに21℃ (約70°F) の温度且つ約1.5~約2.0のpHの不動態操作浴中に、攪拌しながら約30秒間浸漬し

57

た。その後、テストパネルを操作浴から取出し、循環温風で乾燥した。

乾燥後のテストパネルは均一で澄んだ黄色不動態皮膜を有することが視覚により観察された。操作浴に塩化第二鉄を少量加えることにより、黄色不動態皮膜の色採強度が、実施例6.1の不動態操作浴を用いて得られるものより改良される。

熟成後のテストパネルを、実施例6.3で述べた方法に従って中性塩スプー試験に付した時、同様の結果が得られた。

実施例 7.1

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作浴を次のように生成した、次の組成を有する「濃縮物7.1A」として表わされる三価クロム含有濃縮物を最初に生成した：

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	25
硫酸第二鉄アンモニウム	30
塩化ナトリウム	20
硝酸 (100%)	60
コハク酸	20
硫酸第二セリウム	の形の約80 g/lを希 (約5%) 硫酸溶液に含ませることにより、セリウムイオン濃縮物7.1Bを生成した。約35%の過酸化水素を含ませることにより、同様に酸化剤濃縮物を得た。

2容量%の濃縮物7.1A、2容量%のセリウムイオン濃縮物7.1Bおよび2容量%の酸化剤濃縮物7.1Cを含む水から成る黄色不動態操作浴を調製した。

SiO₂として計算して10 g/lのケイ酸ナトリウムを含むケイ酸塩水洗水溶液を調製した。

鋼製テストパネルを、アルカリ性のシアン化物不存在電気めつき段階に付して亜鉛めつきを形成し、その後、テストパネルを完全に水洗し、さらに21℃ (約70°F) の温度で且つ約1.5~約2.0のpHで攪拌しながら約30秒間不動態操作浴中に浸漬した。テストパネルを操作浴から取出し、水道水で水洗し、その後、21℃ (約70°F) の温度で約30秒間ケイ酸塩水洗溶液と接触させた。その後、ケイ酸塩で水洗したテストパネルを水洗溶液から取出し、循環温風で乾燥した。

乾燥後のテストパネルは非常に硬く澄んだ黄色

58

不動態皮膜を有することが視覚により観察された。少なくとも24時間熟成後のテストパネルを、ASTM手続B-117に従って中性塩スプー腐食試験に付した。上記工程に従って処理されたテストパネルは、96時間以上の間の暴露後に塩スプーに対して優れた抵抗力を有していることが観察された。

実施例 7.21~7.214

水で希釈され、さらに酸化剤およびセリウムは又ランタンイオンと共に操作浴を生成するための一連の三価クロム含有濃縮物を次の通り調製した。

濃縮物7.2A

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	24
CoSO ₄ · 7H ₂ O	25
硫酸第二鉄アンモニウム	12
フルオロホウ酸ナトリウム	15
コハク酸	25
硝酸 (100%)	60

濃縮物7.2B

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	24
NaCℓ	20
硫酸第二鉄アンモニウム	25
コハク酸ナトリウム	55
硝酸 (100%)	60

濃縮物7.2C

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
コハク酸ナトリウム	55
NaCl	20
硝酸 (100%)	60

濃縮物7.2D

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
コハク酸	25
NaCl	20
硝酸 (100%)	60

濃縮物7.2E

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	24

59

硫酸第二鉄アンモニウム
NaCl
マロン酸
硝酸 (100%)

50

20

25

60

濃縮物7.2F

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	24
Fe ₂ (SO ₄) ₃	30
NaCl	20
グルコン酸	20 10
硝酸 (100%)	60

濃縮物7.2G

成 分	濃度 (g/l)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
NaCl	20
マレイン酸	25
硝酸 (100%)	60
希硫酸溶液中に硫酸第二セリウムの形で約80 g/lの第二セリウムイオンを含むセリウムイオン濃縮物を調製した。また、約35%の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物を調製した。基質に黄色不動態皮膜を形成する一連の操作浴 (実施例7.2.1~7.2.7) を調製した。各操作浴は2容量%のセリウムイオン濃縮物と、2容量%の酸化剤濃縮物と、2容量%のそれぞれクロム濃縮物7.2A~7.2Gの1つとを含んでいる。	

塩化ランタンの溶液の形の約60 g/lのランタンイオンを含むランタンイオン濃縮物を調製した。また、約35%の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物を調製した。基質に青色光沢不動態皮膜を形成する一連の操作浴 (実施例7.2.8~7.2.14) を調製した。各操作浴は2容量%のランタンイオン濃縮物と、2容量%の酸化剤濃縮物と、2容量%のそれぞれクロム濃縮物7.2A~7.2Gの1つとを含んでいる。

実施例7.1で述べた亜鉛めつきされた鋼製テストパネルを、実施例7.1で述べた条件の下で各操作浴 (実施例7.2.1~7.2.14) により処理した。その後、ケイ酸塩水溶液を用いて10°~66°C (50°~150°F) の温度で、不動態パネルを水洗処理した。なお、上記ケイ酸塩水溶液におけるケイ酸濃度は、SiO₂として計算して約1~約40 g/lであつた。その後、パネルを空気乾燥

60

し、実施例7.1で述べられているような中性塩スプレー腐食試験に付した。実施例7.1に報告されているものと同様な結果が得られた。
実施例 7.3.1~7.3.6

5 次のような一連の操作浴を調製した;

操作浴7.3A

成 分	濃度 (g/l)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	2.2
NH ₄ HF ₂	0.18
H ₂ SO ₄	1.2
H ₂ O ₂	5.3
FeNH ₄ SO ₄ *	0.25
CoSO ₄ · 7H ₂ O	1.6

* 硫酸第二鉄アンモニウム = Fe(SO₄) · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O

操作浴7.3B

成 分	濃度 (g/l)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	5.6
NH ₄ HF ₂	0.4
H ₂ SO ₄	2.7
H ₂ O ₂	5.3
FeNH ₄ SO ₄	0.58
CoSO ₄ · 7H ₂ O	3.75

操作浴7.3C

成 分	濃度 (g/l)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3.0
NH ₄ HF ₂	0.24
H ₂ SO ₄	1.54
H ₂ O ₂	5.3
FeNH ₄ SO ₄	0.25
NiNH ₄ SO ₄ *	2.1

* 硫酸ニッケルアンモニウム = NiSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O

操作浴7.3D

成 分	濃度 (g/l)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3.0
NH ₄ HF ₂	0.24
H ₂ SO ₄	1.54
FeNH ₄ SO ₄	0.24
H ₂ O ₂	5.3
MnSO ₄ · H ₂ O	1.0

操作浴7.3E

成 分	濃度 (g/l)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3.0

61

62

NH_4HF_2
 H_2SO_4
 FeNH_4SO_4
 H_2O_2
 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

操作浴7.3F

成 分

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
 NH_4HF_2
 H_2SO_4
 FeNH_4SO_4
 H_2O_2

濃度 (g/ℓ)

0.24 $(\text{NH}_4)_4(\text{MnMoO}_2\text{H}_6)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.0
 1.54 実施例 1 においてすでに述べた亜鉛めつきされ
 0.24 た鋼製テストパネルを、実施例7.1においてすで
 5.3 に述べた条件の下で上記操作浴（実施例7.3.1～
 1.0 5 7.3.6）により処理した。その後、テストパネル
 を水洗し、次に SiO_2 として計算して約 1～約40
 g/ℓのケイ酸塩を含む水洗溶液中で且つ10～66
 °C（約50°～約150°F）の温度で、上記パネルをケ
 イ酸塩水洗処理に付した。不動態化され且つ水洗
 されたパネルを、乾燥後、実施例7.1で述べた塩
 スプレー試験に付し、同様な結果を得た。